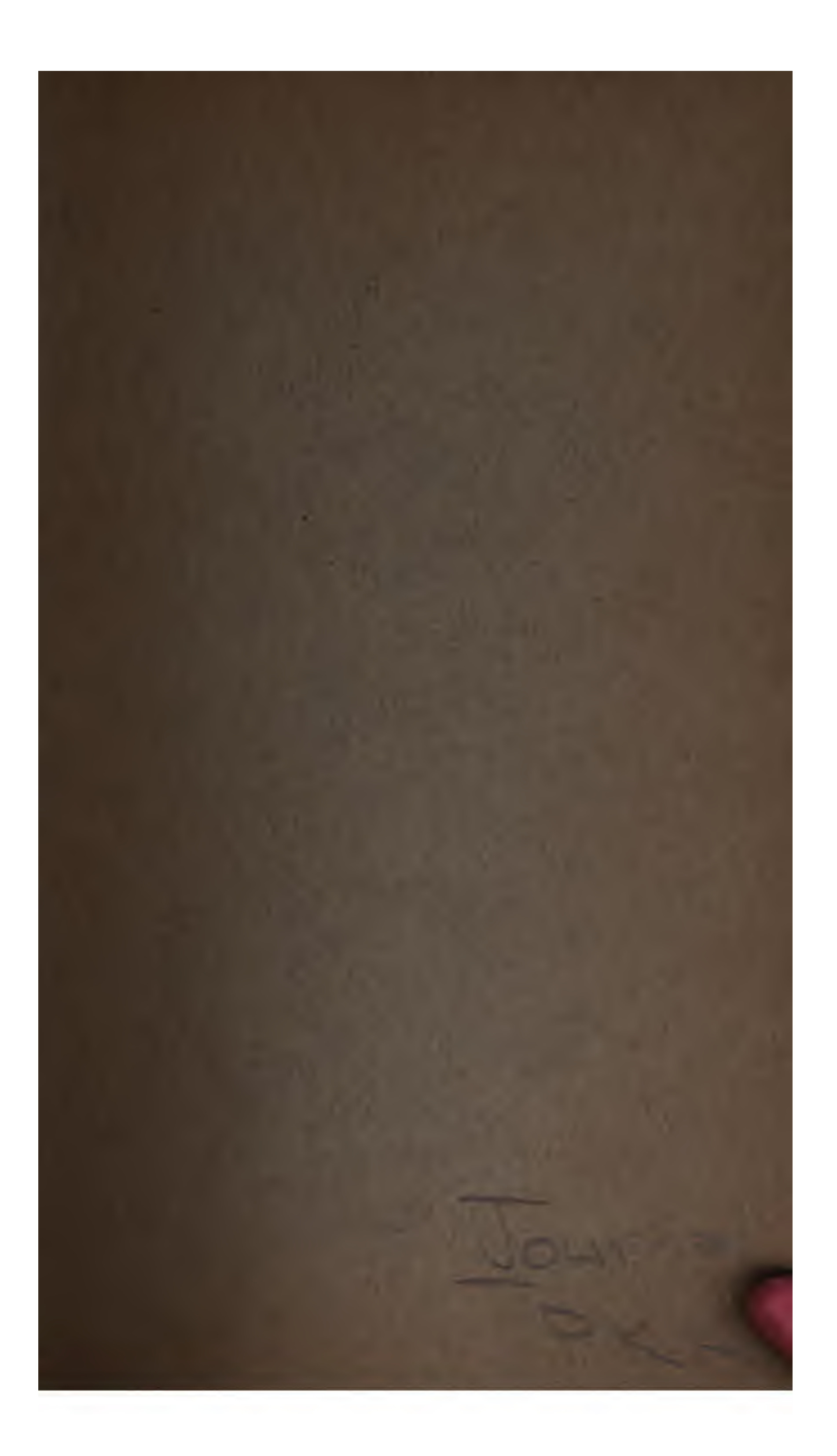












JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1853.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ACHT UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BERLIN, BORNEMANN, DELFFS, FRESENIUS, HEIDPRIEM,
HERMANN, v. KOBELL, LEHMANN, A. MÜLLER, H. MÜLLER,
OSANN, POSELGER, RITTHAUSEN, ROTH, FÜRST zu SALM
HORSTMAR, WAGNER, WEBSKY, WILDENSTEIN, ZENKER.

LEIPZIG 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des acht und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Neue Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen der krystallinischen Form, der chemischen Zusammensetzung und der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes vorhanden sein können. Von M. L. Pasteur . . . 1

II. Versuche über die Vegetation. Von G. Ville . . . 10

III. Ueber das Pyroxylin. Von A. Béchamp . . . 15

IV. Ueber das Jalappenharz und den gechlorten Bernsteinäther. Von Aug. Laurent 18

V. Chemische Zusammensetzung des Chinidins. Von H. G. Leers 21

VI. Ueber die wasserfreie Valeriansäure. Von L. Chiozza . 23

VII. Ueber die Analyse der Oele mittelst Schwefelsäure. Von Maumené 26

VIII. Analyse der Asche der Frauenmilch. Von Robert Wildenstein in Aachen. 28

IX. Ueber einige neue Verbindungen des Iridium. Von Skoblikoff 31

X. Ueber den Sismondin, Chloritoid und Masonit, und über die Mischung dieser und ähnlicher Silikate (Disterrit, Xanthophyllit, Clintonit, Chlorit, Ripidolith) aus dem Gesichtspunkte der Polymerie betrachtet. Von Prof. Dr. v. Kobell 39

XI. Ueber den Pyromelin. Von Prof. Dr. v. Kobell . . 44

XII. Darstellung zur Fabrikation von Gusseisen bestimmter Coaks. Von Calvert 45

XIII. Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls zur Desinfection des Düngers und über die Löslichkeit der Eisenphosphate. Von Isidor Pierre 47

Seit

XIV. Notizen.
1. Darstellung des Magnesiums auf elektrolytischem Wege . 5
2. Metallreductionen durch Phosphor und Schwefel . 5
3. Die Hefe . . . . —
4. Meteoreisen 5
5. Ueber künstliche Erzeugung krystallisirter Mineralien. Von N. S. Manross . . . . —
6. Silbersuperoxyd 5
7. Verfahren zur Darstellung eines flüssigen Leims. Von Dumoulin 5
8. Salpetersäurebildung im menschlichen Organismus . 6
9. Der Narwal-Zahn . . . . —
10. Tyrosin darzustellen 6
11. Reiner Methylalkohol . . . . —
12. Elastisches Gewebe. — Leucin 6
13. Ueber das Fett der Kartoffeln . . . . . . —
14. Ueber die harzige Natur der Steinkohle . . . 6
Literatur 6

Zweites Heft.

XV. Einfaches und billiges Mittel, die Bildung von Kesselstein bei Verwendung gypshaltigen Wassers zu verhüten. Von Prof. Dr. R. Fresenius 6
XVI. Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Bleioxyd und dem Kupferoxyd. Von H. Rose . 6
XVII. Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyde, dem Nickeloxyde, dem Zinkoxyde und dem Cadmiumoxyde. Von H. Rose 7
XVIII. Ueber die Fluorsalze des Antimons. Von F. A. Flückiger 7
XIX. Analysen einiger Gesteine aus dem Departement du Var. Von Diday 7
XX. Analyse dolomitischer Kalksteine. Von Dr. J. Roth . 8
XXI. Ueber gediegen Eisen aus der Keuperformation bei Mühlhausen in Thüringen. Von J. G. Bornemann . . 8
XXII. Beschreibung eines Ozonometers. Von H. Osann . . 9
XXIII. Ueber den krystallisirbaren Stoff des Blutes. Von C. G. Lehmann 9
XXIV. Ueber die natürliche Familie der *Rubiaceae*. Von Prof. F. Rochleder 10
XXV. Untersuchung der Blätter der *Rubia tinctorum*. Von Dr. Erwin Willigk 11
XXVI. Vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von *Galium verum* und *Galium aparine*. Von Robert Schwarz 12

Seite

XXVII. Notizen.
1. Ueber die Beziehungen zwischen dem mittleren Atomgewichte und der specifischen Wärme der einfachen Körper 132
2. Neue Analysen der Aschen einiger Lycopodiumarten. Von H. Ritthausen 133
3. Aschenanalyse von Lycopod. chamaecypariss. und clavat. 135
4. Aschenbestandtheile der Kiefer und Buche . . 136
5. Einwirkung des Chlors auf die vegetabilischen fetten Oele 139
6. Kupfer und Blei mittelst titrirter Lösung von übermangansaurem Kali zu bestimmen 141
7. Ueber Bestimmung des Jods 143
8. Ueber eine Silberlegirung 144

Drittes und viertes Heft.

XXVIII. Einige Bemerkungen über die Zirkonerde. Von N. J. Berlin 145
XXIX. Ueber die Gewinnung des Lithions aus Triphylin. Von Hugo Müller 148
XXX. Ueber die Ursache des Leuchtens gewisser Körper beim Erwärmen. Von Prof. A. Schrötter . . . 150
XXXI. Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Krankheil bei Tölz in Oberbayern. Von Prof. Dr. R. Fresenius 156
XXXII. Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas für chemische Laboratorien und Fabriken. Von Prof. Dr. R. Fresenius 177
XXXIII. Mineralanalysen. Von H. Müller 180
XXXIV. Ueber eine neue Kobaltverbindung. Von Ed. Saint-Evre 185
XXXV. Ueber einige Verbindungen von Zweifach-Chlorzinn. Von Casselmann 187
XXXVI. Ueber die natürliche Familie der Ericineae. Von Prof. Fr. Rochleder.
Ueber die Calluna vulgaris (*Erica vulgaris*). Von Fr. Rochleder 189
Untersuchung der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi*. Von A. Kawalier 193
Untersuchung der Blätter des *Rhododendron ferrugineum*. Von Robert Schwarz 202
Untersuchung der Blätter von *Ledum palustre*. Von Dr. Erwin Willigk 205
Nachschrift zur Untersuchung des *Ledum palustre*. Von Fr. Rochleder und R. Schwarz . . 210
Ueber die Pflanzen der Familie der *Ericineae* . . 213

Seite

XXXVII. Ueber eine Verbindung der Pelargonsäure mit Stickoxyd. Von L. Chiozza 216

XXXVIII. Ueber die wasserfreie Capryl- und Pelargonsäure. Von L. Chiozza 219

XXXIX. Ueber die Verbindungen, welche die sauren schwefligsauren Alkalien mit einigen flüchtigen Oelen bilden. Von C. Bertagnini 222

XL. Ueber das Bichlorhydrat des Terpenthinöls. Von Marcellin Berthelot 224

XLI. Ueber das Corianderöl. Von A. Kawalier 226

XLII. Ueber das flüchtige Oel des Ingwer. Von A. Papousek . 228

XLIII. Ueber einige Salze und Zersetzungsprodukte der Pyromekonsäure. Von J. Brown 230

XLIV. Chemische Untersuchung des angespülten (Drift-Weed) Kelp's von den Orkney-Inseln. Von G. W. Brown . 232

XLV. Ueber die Umwandlung des weichen Brotes in altbacknes. Von Boussingault 234

XLVI. Notizen.

1. Ueber die Wärme, welche frei wird, wenn die Krystalle des Schwefels, die durch Schmelzen erhalten werden, in die andere Form übergehen . . 239
2. Analytische Trennung des Mangans von andern Basen 241
3. Rhodanwasserstoffsäure in einem käuflichen Ammoniak 243
4. Ueber einen neuen aus China stammenden grünen Farbstoff 244
5. Platin und Irid-Osmium in Californien 245
6. Rubian . . . . —
7. Mineralogische Notizen. Von Blake 246
8. Ueber Wassergehalt und Krystallform des Zinnchlorürs —
9. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure . . 247
10. Umwandlung des Ammoniak's in Salpetersäure . —
11. Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs. Von Bunsen 248
12. Ueber die Krystallform einiger citronensaurer Salze 249
13. Gieseckit und Spreustein 251
14. Remingtonit, ein neues Kobalt-Mineral . . . 252
15. Zusammensetzung des Mosandrits . . . . . —
16. Analyse einiger schottischen Zeolithe . . . 254
17. Ueber Thorerde (Donaroxyd) aus dem Orangit . 255
18. Die Verbindung des Caprinaldehydes mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak 256

Literatur . . . . —

Fünftes Heft.

Seite

XLVII. Ueber zwei neue Doppelsalze von Phosphorsäure und Molybdänsäure. Von Dr. F. E. Zenker 257

XLVIII. Ueber die Einwirkung der Wurtz'schen flüchtigen Basen auf Senföl. Von Dr. Hinterberger 263

XLIX. Ueber einige Doppelsalze des Cyanquecksilbers. Von G. Kohl und A. Swoboda 267

L. Ueber einige Doppelsalze des Aethylamins und Propylamins. Von M. Reckenschuss 271

LI. Zersetzungsprodukte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hämatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure. Von A. C. Leyer und Köller 273

LII. Ueber die Camphomethylsäure. Von A. Loir . . 278

LIII. Ueber die Umwandlungsprodukte der Weinsäure in der Wärme. Von Aug. Laurent 280

LIV. Ueber das Sinapin. Von L. v. Babo u. M. Hirschbrunn 283

LV. Versuche über die zur Ernährung der Pflanze des Sommerrübsen (*Brassica praevox*) nothwendigen unorganischen Stoffe. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar . 289

LVI. Notizen.

1. Ueber die Werthsermittelung des Indigo . . . 314
2. Ueber die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber 316
3. Qualitative und quantitative Bestimmung des Jods, seine Trennung von Brom und Chlor mittelst Benzol und salpetersaurem Silber. Von Ed. Moride . 317
4. Um Salmiak bei Analysen zu entfernen . . . 318
5. Ueber die Hitze, welche bei der Verbrennung von Kohle in der Luft entstehen kann. Von Henri Sainte-Claire Deville 319
6. Berichtigung 320
7. Nachberichtigung . . . . —

Sechstes Heft.

LVII. Ueber die sogenannte Cämentation der Kupferkiese. Von G. Werther 321

LVIII. Ueber Meteoreisen in der Nähe des Löwenflusses (Gross-Namaqualand, Süd-Afrika) und die Entdeckung des Kalium im Meteoreisen. Von Shepard 325

Seite

LIX. Untersuchungen über das Wismuth. Von R. Schneider 327

LX. Mineralogische Mittheilungen. Von Meneghini . . 232

LXI. Ueber die Einwirkung des Jods auf Phosphor. Von B. C. Brodie 337

LXII. Ueber die im Ackerboden eingeschlossene Luft. Von Boussingault und Léwy 341

LXIII. Ueber das Hopfenöl. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner . 351

LXIV. Ueber die Constitution des Stearins. Von Patr. Duffy . 358

LXV. Ueber die chemische Zusammensetzung des menschlichen Schweisses. Von P. A. Favre 365

LXVI. Versuche über die Vegetation. (3. Theil.) Einfluss des Ammoniaks in der Luft auf die Entwicklung der Pflanzen. Von Ville 368

LXVII. Notizen.
1. Ueber Regenwässer 373
2. Ueber die Anwesenheit der Borsäure in den warmen alkalischen schwefelhaltigen Wässern von Olette (östl. Pyrenäen) 375
3. Ueber das Chinidin Von L. Pasteur . . . 376
4. Analysen norwegischer Mineralien. Von J. N. Berlin 377
5. Atomgewicht des Vanadins 378
6. Zusammensetzung gewisser Basalte und metamorphischer Gesteine 379
7. Bestimmungs des Zinks der Bronzen und des Messings und Trennung des Zinkoxyds vom Kupferoxyde . 380
8. Zucker im Harn der Epileptischen . . . . . —
9. Ein neues fossiles Harz 381
10. Ueber die Verbindungen der Borsäure mit dem Silberoxyd. Von H. Rose 382
Literatur 384

Siebentes Heft.

Ueber eine Modification des Wasserstoffs. Von G. Osann 385

Ueber das Vorkommen und den Ursprung der Traubensäure 392

Ueber ein neues Farbematerial aus China. Von Prof. W. Stein in Dresden 399

bindungen des Glycerins mit Säuren. Von 412

ng der Citronsäure. Von J. Gersonne 415

Seite

LXXIII. Ueber die Zusammensetzung der Milch. Von **Vernois** und **Alfred Becquerel** 418

LXXIV. Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten. Von **E. Frankland** 421

LXXV. Chemische Untersuchungen über die mexicanische Honig-Ameise. Von **Ch. Wetherill** 430

LXXVI. Chemische Untersuchungen der Nahrung der Bienenkönigin. Von **Ch. Wetherill** 432

LXXVII. Ueber das Laurin. Von **W. Delffs** 434

LXXVIII. Ueber die Entstehung des Alloxan's. Von **W. Delffs** . 438

LXXIX. Ueber die Menge der Kohlensäure in den höhern Schichten der Atmosphäre. Von **Adolph Schlagintweit** 440

LXXX. Notizen.

1. Analyse von Metalllegirungen 445
2. Analyse des Euklas 447
3. Vorkommen von Gold in Pennsylvanien . . . —
4. Berichtigung zur Analyse der Krankenheiler Mineralquellen 448

Achtes Heft.

LXXXI. Ueber Rapsöl und zwei daraus dargestellte neue Fettsäuren. Von Dr. **F. Websky** 449

LXXXII. Ueber das flüchtige Oel der Pichurimbohnen *(Fabae Pichurim minores)*. Von Dr. **A. Müller** in Chemnitz 463

LXXXIII. Das Mineralwasser von Saxon, chemisch untersucht von Dr. **F. Heidepriem** und **H. Poselger** . . 473

LXXXIV. Neue Analyse des Mineralwassers von Saxon im Canton Wallis. Von **P. Morin** 483

LXXXV. Ueber molybdänsaures Natron. Von **F. E. Zenker**, Dr. med. in Dresden 386

LXXXVI. Ueber die Benutzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Entdeckung von Arsenik. Von **Heinrich Struve** 493

LXXXVII. Ueber das Chlorid des Arsens. Von Dr. **Penny** und **William Wallace** 499

LXXXVIII. Ueber die gegenseitige Vertretung von $\dot{R}$ und $\ddot{\bar{R}}$ in Verbindungen von gleicher Form. Von **R. Hermann** 502

Se

LXXXIX. Notizen.
1. Ueber die Lösung der Harnsteine in verdünnten Salzlösungen, bei der Temperatur des Körpers, mit Hülfe der Elektricität 5
2. Ueber die allotropische Modification des Kobaltoxyduls. Von J. A. Genth 5
3. Chiviatit, ein neues Mineral aus Peru . . . 5
4. Selenquecksilber vom Harz . . . . . .
Druckfehler 5

I.

Neue Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen der krystallinischen Form, der chemischen Zusammensetzung und der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes vorhanden sein können.

Von

M. L. Pasteur.

(Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend. T.* 35, *p.* 176.)

In dem ersten Theile der Arbeit, welche ich der Akademie vorzulegen die Ehre habe, komme ich noch einmal, aber unter einem neuen Gesichtspunkte, auf die Beziehung zwischen der Hemiedrie und der molekularen Drehung der Polarisationsebene zurück. Ich habe durch meine früheren Untersuchungen gezeigt, dass in den meisten Fällen die Krystallformen derjenigen Substanzen, welche eine Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben, eine nicht deckbare (*non superposable*) Hemiedrie besitzen. Indessen fand ich eine gewisse Anzahl solcher auf das polarisirte Licht wirkender Substanzen, deren Krystallformen immer homoedrisch waren. Erleidet nun die Beziehung zwischen den beiden Phänomenen Ausnahmen, und begleitet die Hemiedrie nicht auf eine constante Weise die Drehung der Polarisationsebene des Lichts?

Um diese Fragen zu entscheiden, muss man zunächst untersuchen, ob die Abwesenheit der Hemiedrie in den circularpolarisirenden Substanzen nicht ein durch die Bedingungen der Krystallisation hervorgerufener Zufall ist, und diese Eigenschaft

also nicht bloss verborgen, obgleich immer möglich. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Structur der Krystalle oft so beschaffen ist, dass sie den Character einer nicht deckbaren Hemiedrie besitzt, obwohl die äussere Gestalt diese innere moleculare Anordnung nicht anzeigt. So unterscheiden sich die Salze der rechten und linken Weinsäure nur durch die Lage der hemiedrischen Flächen. Nun giebt es aber weinsaure Salze, welche unter den gewöhnlichen Umständen niemals solche Flächen tragen. In diesem Falle giebt es eine vollkommene und absolute Identität zwischen den Krystallformen der Salze beider Säuren. Nichtsdestoweniger ist es unleugbar, dass die Hemiedrie, obwohl nicht ausgebildet, doch möglich, und die physische Structur der beiden Arten der Krystalle vollständig verschieden ist.

Ich war der Ansicht, dass in den Fällen, wo die besondere krystallinische Structur, welche den auf das polarisirte Licht wirkenden Substanzen eigenthümlich ist, nicht sichtbar und durch die geometrische Form angedeutet wäre, es nur der Abänderung der Bedingungen, unter welchen die Krystallisation geschieht, bedürfen würde, um mit Gewalt auf eine constante Weise die hemiedrischen Flächen erscheinen zu lassen. Und in der That habe ich in allen Fällen, wo ich den Versuch machte, einen glücklichen Erfolg gehabt. Ich werde mich in diesem Auszuge vorzugsweise auf den zweifach äpfelsauren Kalk, das zweifach äpfelsaure Ammoniak, das Tartramid und das saure weinsaure Ammoniak beschränken.

Wenn der zweifach äpfelsaure Kalk in reinem Wasser krystallisirt, so ist er niemals hemiedrisch; wenn man ihn jedoch in Salpetersäure krystallisiren lässt, so tragen seine Krystalle vier Flächen, welche auf ein irreguläres Tetraeder führen, ja bei einem gewissen Concentrationsgrade der Säuren gewinnen diese hemiedrischen Flächen eine solche Ausdehnung, dass sie die sonst gewöhnlichen Hauptflächen des Krystalles fast verdrängen.

Das zweifach äpfelsaure Ammoniak krystallisirt in reinem Wasser und in Salpetersäure niemals hemiedrisch; seine Krystalle erhalten aber solche Flächen auf folgende Weise: man erhitzt das Salz bis zum Schmelzen und zu anfangender Zersetzung, und lässt es dann von Neuem krystallisiren. Die Wirkung der Hitze erzeugt in geringen Mengen verschiedene Produkte, deren

Anwesenheit die Entwickelung der hemiedrischen Flächen hervorruft.

Das Tartramid liefert ein ähnliches und vielleicht noch auffallenderes Resultat. Krystallisirt diese prächtige Substanz, welche man der ingenieusen, von Demondésir zur Bereitung der Aether angegebenen Methode verdankt, in reinem Wasser, so ist sie niemals oder doch nur sehr selten hemiedrisch. Wenn man aber in dem Augenblick, wo man eine heisse Lösung von Tartramid zum Krystallisiren hinstellt, einige Tropfen Ammoniak zu der Flüssigkeit hinzusetzt, so zeigen beinahe alle Krystalle und oft sogar sehr entwickelte hemiedrische Flächen.

Und endlich macht man alle Krystalle des zweifach weinsauren Ammoniaks hemiedrisch, wenn man dasselbe in einer Lösung, welche zweifach weinsaures Natron enthält, krystallisiren lässt.

In dem ersten Theil dieser Arbeit habe ich ferner noch eine gewisse Zahl Krystallformen von auf das Licht wirksamen Substanzen untersucht; unter diesen befinden sich auch solche, welche von organischen Alkaloiden herstammen, eine Classe von Verbindungen, welche ich früher noch nicht geprüft hatte, und ich erkannte bei ihnen in gleicher Weise den Charakter der nicht deckbaren Hemiedrie. Es sind diess: die beiden Tartramide (das rechte und das linke); die beiden Tartraminsäuren (die rechte und die linke); das valeriansaure Morphium; das weinsaure Cinchonin, gebildet aus der rechten Weinsäure und das chlorwasserstoffsaure Papaverin. Endlich zeige ich, dass in allen diesen Fällen die hemiedrische Form eine der einfachsten secundären Formen des wirksamen Körpers ist, und dass, wenn man sie als Grundform annimmt, alle Flächen, welche gewöhnlich die Substanz zeigt, ausserordentlich einfache Bezeichnungen erhalten.

Der zweite Theil der Arbeit ist der Untersuchung einer neuen Art von isomeren Verbindungen gewidmet, welche ein lebhaftes Interesse erregen, und über deren Eigenschaften man sich des Nachdenkens nicht enthalten kann. Ich erinnere die Akademie zunächst an die grosse Aehnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche man bei der rechten und linken Weinsäure und allen daraus stammenden Verbindungen antrifft. Alles was mit der reinen Säure gelingt, lässt sich auch

mit der andern ausführen, und die erhaltenen Produkte haben beständig dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Doppelrbechung, dieselben Flächenwinkel. Mit einem Wort, Alles ist identisch und zwar in aller Strenge von derselben absoluten Grösse, nur mit Ausnahme der krystallinischen Formen, welche nicht zur Deckung gebracht werden können, und des Drehungsvermögens, welches sich in dem einen Falle rechts, in dem andern links zeigt. Und man möge nicht glauben, dass diese Identität sich nur in diesen wichtigen Eigenschaften, wie Löslichkeit, specifisches Gewicht u. s. w. zeigt; man findet sie überall in derselben Weise. Wenn sich ein rechtes weinsaures Salz, oder im allgemeinen irgend eine aus der rechts drehenden Säure stammende chemische Verbindung in voluminösen oder nadelförmigen, in durchsichtigen oder trüben Krystallen mit ebenen oder gestreiften Flächen absetzt, wenn diese Krystalle eine bestimmte Art der Gruppirung besitzen, leicht zerbrechlich sind, kurz auf diese oder jene Weise die tausend kleinen Umstände, welche sich nicht alle herzählen lassen, darstellen; so kann man versichert sein, dieselben mit genau denselben Eigenschaften an den aus der linken Säure herstammenden Verbindungen wieder zu erkennen. Diess vorausgeschickt, muss ich die Aufmerksamkeit der Akademie jetzt auf eine merkwürdige Thatsache lenken, dass nämlich diese absolute Identität in Allem, was nicht die Hemiedrie und circulare Polarisation betrifft, nur so lange existirt, als die beiden Weinsäuren mit Körpern, welche auf das polarisirte Licht nicht wirken, verbunden sind. Bringt man aber diese Säuren, oder die aus ihnen stammenden Verbindungen zu Produkten, welche selbst irgend eine eigene Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zeigen, so hört alle Identität auf. Die entsprechenden Verbindungen haben nicht mehr dieselbe Zusammensetzung und Löslichkeit, verhalten sich unter dem Einflusse einer erhöhten Temperatur nicht mehr gleich. Wenn zufällig ihre Zusammensetzung dieselbe ist, so sind ihre Krystallformen unvereinbar, und ihre Löslichkeit äusserst verschieden. Ja es trifft sich oft, dass die Verbindung mit dem rechten Körper möglich, mit dem linken aber unmöglich ist; z. B. das rechte zweifach weinsaure Ammoniak verbindet sich 1 Aeq. mit 1 Aeq. mit dem gewöhnlichen wirksamen zweifach apfelsauren Ammo-

niak; das linke zweifach weinsaure Ammoniak verbindet sich dagegen in keinem Falle mit diesem zweifach apfelsauren Salze.

Das rechte und linke Tartramid verbinden sich alle beide mit dem gewöhnlichen wirksamen Malamid. Die entstehenden Verbindungen haben genau dieselbe Zusammensetzung, aber ihre Krystallformen und Löslichkeiten sind verschieden. Die Verbindung, welche das linke Tartramid enthält, ist bei weitem löslicher als die andere.

Die rechte Weinsäure giebt mit dem Asparagin sehr leicht eine neue Verbindung in schönen Krystallen; die linke Weinsäure vereinigt sich nicht mit dem Asparagin, oder besser sie giebt mit demselben nur einen nicht krystallisirenden Syrup.

Aber man könnte glauben, dass die sehr wahrscheinlichen Uebereinstimmungen der molekularen Anordnung, welche zwischen der Wein- und Apfelsäure und ihren abgeleiteten Verbindungen existiren, uns in diesem Falle unter ganz besondere Bedingungen versetzten. Ich hatte indess ein sehr einfaches Mittel, diese Schwierigkeit zu beseitigen, indem ich die Verbindungen der rechten und linken Weinsäure mit den organischen Basen untersuchte. Man wird sich durch das Resultat dieser neuen Untersuchungen überzeugen, dass die obige Thatsache allgemein ist. Ich habe sechzehn isomere und einander correspondirende Verbindungen, acht mit der rechten und acht mit der linken Weinsäure untersucht, und stets fand ich dieselbe Ordnung der Unterschiede wie die oben bezeichneten.

So schliesst das neutrale rechte weinsaure Cinchonin acht Aequivalente Wasser, das neutrale linke Salz aber nur zwei ein. Das rechte weinsaure Salz ist leicht in absolutem Alkohol löslich, das linke dagegen nur äusserst wenig. Das rechte weinsaure Salz verliert sein Wasser und beginnt sich schon zu färben bei 100°, das linke verliert auch sein Krystallisationswasser bei 100° und ist dann vollständig isomer mit dem rechten, aber es verträgt eine Erhitzung bis zu 140°, ohne sich zu färben. Ausser den Verbindungen der Weinsäure mit dem Cinchonin habe ich auch ihre Verbindungen mit dem Chinin, dem Brucin, dem Strychnin untersucht, und ich bin zu denselben allgemeinen Resultaten gekommen. Zwei Mal nur habe ich dieselbe Quantität Krystallisationswasser und folglich vollständige Isomerie in

den entsprechenden Salzen angetroffen. Aber dann sind die Krystallformen unvereinbar, die Löslichkeiten sehr verschieden und die Salze halten ihr Wasser mit ungleicher Stärke zurück. So schliessen die beiden weinsauren Salze des Strychnins sechs Aequivalente Wasser ein, und verlieren alle beide dieses Krystallisationswasser bei 100°, aber das Entweichen geschieht viel schneller bei dem linken als bei dem rechten Salze. Wenn man absoluten Alkohol auf das linke weinsaure Salz giesst, so beginnt es sich in sehr merklicher Quantität darin aufzulösen, wird dann undurchsichtig, zerfällt und löst sich nicht weiter darin. Das rechte weinsaure Salz dagegen löst sich nicht in absolutem Alkohol und behält darin seine ganze vorige Durchsichtigkeit. Die beiden neutralen weinsauren Chininsalze schliessen auch jedes 2 Aequivalente Krystallisationswasser ein; aber das linke Salz verliert sie leicht schon bei 100°, während das rechte eine Temperatur von 160° erfordert, um die beiden Aequivalente Wasser vollständig auszutreiben. Die Löslichkeiten der beiden Salze in heissem Wasser sind übrigens vollständig verschieden.

Um jetzt eine Idee von der Ursache dieser geheimnissvollen Erscheinung, welche geeignet ist, den mechanischen Theil der chemischen Verbindungen aufzuklären, zu gewinnen, müssen wir uns die Produkte, welche wir erhalten haben, vorstellen als Substanzen, welche auf das polarisirte Licht eine Wirkung ausüben.

Wenn man die beiden Weinsäuren, die rechte und die linke, mit einer unwirksamen Substanz, wie z. B. das Kali, verbindet, so ändert dieser unwirksame Körper wie der Versuch beweist auf dieselbe Weise das Drehungsvermögen ab. Die beiden Säuren sind identisch, aber nicht deckbar. Dasselbe gilt auch von den neuen Verbindungen, die Drehungsvermögen sind noch gleich, aber entgegengesetzt. Verbindet man aber die beiden Säuren mit einer wirksamen Substanz, wie z. B. das Cinchonin, so entsteht in dem einen Falle eine Addition, in dem andern eine Subtraction des Drehungsvermögens. Die resultirenden Drehungen werden in demselben oder in entgegengesetztem Sinne erfolgen, je nach dem relativen Werthe der Drehungsvermögen der beiden verbundenen Körper, aber niemals werden sie gleich und in demselben Sinne, oder gleich in ihrem absoluten Werthe, aber in entgegengesetztem Sinne erscheinen. Es ist nicht möglich, einen

andern Grund für diese Unterschiede zwischen den beiden Reihen von Verbindungen, welche die rechten und linken Körper bei ihrer Vereinigung mit wirksamen oder unwirksamen Substanzen hervorbringen, aufzufinden.

Was, wie mir scheint, die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders auf die Untersuchungen, welche ich seit mehreren Jahren verfolge, lenken muss, ist die mögliche Verallgemeinerung der Resultate, zu welchen ich gelangt bin. So betrachte ich es als sehr wahrscheinlich, dass jede rechte Substanz ihre linke hat und umgekehrt, welche unter sich dieselben Beziehungen darbieten, wie solche unter der rechten und linken Weinsäure und den aus ihnen abgeleiteten Verbindungen bestehen. Diese Annahme gewinnt in der That eine sehr grosse Stütze in der engen Abhängigkeit der Hemiedrie und des Drehungsvermögens, denn die Form einer wirksamen Substanz ist so beschaffen, dass man eine andere gleiche aber mit der ersten nicht deckbare sich vorstellen kann, welche im Allgemeinen als ein irreguläres Tetraeder, dessen Umkehrung immer möglich ist, sich darstellen wird. Da nun in einem Falle, nämlich in der Reihe der Weinsäure, diese umgekehrten Tetraeder existiren, und die entsprechende moleculare Anordnung genau dieselbe Beständigkeit als die der geraden Tetraeder zeigt, so sieht man nicht, warum es nicht unter allen Umständen ebenso sein sollte.

Andererseits halte ich es gleichfalls für sehr wahrscheinlich, dass von jedem wirksamen Körper auch ein unwirksamer möglich ist, welche beide unter sich dieselben Beziehungen, welche wir zwischen der wirksamen und nicht wirksamen Apfelsäure gefunden haben, darbieten. Bis jetzt existiren zwei Beispiele von unwirksamen Körpern, welche wirksamen entsprechen, nämlich die Apfelsäure und Asparaginsäure. Durch Untersuchungen, welche schon sehr weit gediehen sind, werde ich aber der Akademie bald beweisen, dass man einer grossen Anzahl organischer Produkte das Drehungsvermögen nehmen kann. So werde ich zeigen, dass man fast ohne Gewichtsverlust das Cinchonin und Chinin in neue isomere Basen, welche auf das polarisirte Licht nicht wirken, umgestalten kann.

Diess gesetzt, denken wir uns, dass jedem wirksamen Körper sein gleicher nicht mit ihm deckbarer, und sein unwirk-

samer entspreche. Man wird dann aus zwei dieser Gruppen nur neun isomere Combinationen, wie in der folgenden symbolischen Tafel, bilden können.

1.	T (r) Ci (r)	5.	T (l) Ci (l)
2.	T (r) Ci (l)	6.	T (l) Ci (r)
3.	T^0 Ci (r)	7.	T^0 Ci (l)
4.	T (r) Ci^0	8.	T (l) Ci^0
		9.	T^0 Ci^0

Wenn die Natur eine Vereinigung dreier wirksamer Körper zuliesse, eine Annahme, welche sehr begründet erscheint, so würde sich die Gesammtheit der Combinationen zu je dreien auf 17, bei Combinationen zu vier aber auf 33 steigern u. s. f.

Die eben auseinandergesetzten Resultate führen zu mehreren Bemerkungen, deren zunächstliegende hier folgen:

1) Die Traubensäure ist ein besonderer Fall dieser Combinationen, nämlich der, wo die beiden Glieder gleich sind. In der That, es sei Ci = T, so werden die vier Combinaten 1, 2, 5 6 der vorstehenden Tabelle

T (r) T (r) = rechte Weinsäure,
T (r) T (l) = Traubensäure,
T (l) T (l) = linke Weinsäure,
T (l) T (r) = Traubensäure.

Die vier Verbindungen reduciren sich also auf drei, die beiden Weinsäuren und die Traubensäure.

2) Beachtend, dass die Natur sich im Allgemeinen gefällt in der Erzeugung der auf das Licht wirksamen Substanzen, und erwägend, dass das Beispiel der Traubensäure wahrscheinlich nicht als ein isolirtes Factum dasteht, so wird man in dem Pflanzenreiche fast unvermeidlich das Vorhandensein von Combinationen derselben Ordnung, wie die, welche wir eben angeführt haben, zugestehen. Um die Idee zu fixiren, wollen wir diejenigen, welche uns die beiden Tartramide und das wirksame Malamid geliefert haben, betrachten. Diese Combinationen sind isomer, die eine dreht die Polarisationsebene rechts, die andere links, ihre Löslichkeiten sind verschieden. Giebt es nicht zwischen diesen zwei neutralen Körpern, gebildet aus neutralen Substanzen, analoge Aehnlichkeiten und Unterschiede wie die, welche man z. B. findet zwischen zwei isomeren aber ungleich löslichen Zuckerarten, deren eine die Polarisationsebene rechts,

die andere links ablenkt? Ich werde auf diese Vermuthungen in den weiteren Untersuchungen meine ganze Aufmerksamkeit richten.

3) Wir können auch aus den vorhergehenden Thatsachen den Schluss ziehen, dass es nicht immer nöthig sein wird, mit dem Polarisationsapparate eine bestimmte Substanz zu prüfen, um zu erfahren, ob sie wirksam oder unwirksam ist. Es wird genügen, festzustellen, dass sie sich unter der Gegenwart zweier rechten und linken nicht deckbaren Körper nicht auf gleiche Weise verhält, um ihrer auf das polarisirte Licht wirksamen Eigenschaften gewiss zu sein. Diess Verfahren wird besonders nützlich in der Prüfung der optischen Eigenschaft gefärbter Substanzen, und in dem Fall, wo man in einem Körper die Existenz eines Drehungsvermögens vermuthet, wo es aber nicht möglich wäre, die sehr geringen Wirkungen mittelst eines Polarisationsapparates noch wahrzunehmen. Die einfachste Probe wird z. B. sein zu untersuchen, ob die gefärbte Materie eine gleiche Lösbarkeit in der rechten und linken Weinsäure oder in den aus ihnen gebildeten Verbindungen, Salzen, Aethern oder Amiden hat. Der geringste Unterschied in den Resultaten erlaubt streng den Schluss auf die Existenz eines Drehungsvermögens.

Ich könnte die Aufmerksamkeit der Chemiker auf andere Folgerungen aus dem allgemeinen Factum, welches den Gegenstand des zweiten Theiles dieser Abhandlung ausmacht, lenken, Folgerungen, noch bei weitem fruchtbarer, aber auch von der Erfahrung um so entfernter, als die, welche ich eben ausgesprochen habe; auch müsste ich fürchten, der Strenge der einen durch die Auseinandersetzung der andern zu schaden. Ich werde sie mit alle dem Interesse, welches sie verdienen, verfolgen, und mich beeilen, der Akademie die Resultate, welche ich für würdig halte, ihrer Prüfung unterworfen zu werden, anzuzeigen.

II.
Versuche über die Vegetation.

Von
G. Ville.

(*Compt. rend.* XXXV, 464.)

Wenn wir mit Sicherheit bestimmen könnten, aus welcher Quelle die Pflanzen die vier Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff schöpfen, und welche Umstände die Absorption dieser bedingen, so würden wir alle Elemente zu einer vollständigen Theorie des Ackerbaues besitzen. Doch sind wir noch weit von diesem Resultate entfernt.

Man hat sich oft gefragt, ob die Luft und insbesondere der Stickstoff derselben zur Ernährung der Pflanzen mitwirke, und hinsichtlich des letztern die Frage immer verneinend beantwortet.

Andrerseits weiss man, dass die Pflanzen nicht allen Sauerstoff dem Boden entnehmen, die Früchte, welche ein Boden jährlich erzeugt, enthalten mehr Stickstoff, als der Dünger, welchen man ihm zugeführt hat. Woher kommt nun der Stickstoff derselben und der Pflanzen überhaupt, welchen sie nicht aus dem Boden empfingen? Diese Frage ist es, welche ich mir gestellt habe.

Wenn ich behaupte, dass man dem atmosphärischen Stickstoff die Fähigkeit, den Pflanzen zur Ernährung zu dienen, immer abgesprochen hat, so sind Priestley und Ingenhousz hiervon ausgenommen. Sie behaupteten im Gegentheil, dass die atmosphärische Luft eine Bedingung des Pflanzenlebens sei; ihre Versuche aber, die zur Lösung des Problems nicht ausreichend waren, wurden von Th. v. Saussure wiederholt und widerlegt. v. Saussure fasst seine Ansichten und Beobachtungen wie folgt zusammen: „Wenn der Stickstoff ein einfacher Körper, wenn er kein Element des Wassers ist, so muss man zugeben, dass die Pflanzen ihn nur aus vegetabilischen und animalischen Auszügen und ammoniakalischen Dämpfen in sich aufnehmen. Die Anwesenheit von Ammoniak in der Luft kann man nicht bezweifeln, wenn man sieht, dass sich reine schwefelsaure

Thonerde endlich in schwefelsaure Ammoniak-Thonerde umwandelt."

Th. v. Saussure lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf den Ammoniakgehalt der Luft und theilte diesem eine bestimmte Rolle in der Oekonomie der Pflanzen zu. Wir werden bald sehen, wie wir diese Ansicht zu beurtheilen haben: der Versuch wird darüber entscheiden. Zuerst aber wollen wir einen Blick auf die neueren Arbeiten über die Absorption des Stickstoffs durch die Pflanzen werfen.

Boussingault hat dem Studium dieser Frage zwei Jahre gewidmet. Anstatt aber wie Priestley und v. Saussure zu verfahren, anstatt die Luft, in welcher eine Pflanze vegetirt hatte, zu analysiren und die Veränderungen, welche sie in ihrer Zusammensetzung erlitten hatte, zu bestimmen, hat er das Problem umgekehrt.

Er säete eine gewisse Menge Saamen von bestimmter Zusammensetzung in einen von organischen Stoffen befreiten Boden. Die Pflanzen wurden täglich mit destillirtem Wasser begossen und alle Töpfe, welche zum Versuche dienten, in einem von Wohnungen entfernten Pavillon eingeschlossen.

Mit Hülfe dieser neuen Methode hat Boussingault bewiesen, dass die Pflanzen beträchtliche Mengen Stickstoff absorbiren, ohne aber zu bestimmen, unter welchen Umständen und in welcher Form die Absorption dieses Gases erfolgt. „Die Untersuchungen, sagt er, welche ich unternommen habe, scheinen somit darzuthun, dass unter mehreren Bedingungen gewisse Pflanzen zur Aufnahme von Stickstoff aus der Luft fähig sind. Aber unter welchen Umständen und in welcher Form dieser Stoff von den Pflanzen aufgenommen wird, ist noch unbekannt."

Liebig betrachtet die von Th. v. Saussure zuerst aufgestellte Ansicht als eine mit Evidenz erwiesene Thatsache, dass nämlich der Stickstoff der Pflanzen von dem Ammoniak der Luft herrühre, und diese Ansicht ist gegenwärtig fast allgemein angenommen. Wenn die Pflanzen also Stickstoff aus der Luft aufnehmen, so würde diess nur unter der Form von Ammoniak geschehen.

Die stickstofffreien organischen Körper scheinen bei ihrer Zersetzung Ammoniak zu erzeugen, indem sich der Wasserstoff der organischen Substanz in statu nascenti mit dem atmosphä-

rischen Stickstoff verbindet. Mulder betrachtet dieses Phänomen als die Quelle des Stickstoffs, welchen die Pflanzen nicht aus dem Boden entnommen haben können.

Wir wollen in Folgendem die Frage rein experimentell behandeln.

Folgende drei Fragen: *1) Untersuchung und Bestimmung des Ammoniaks der Luft; 2) Absorption des Stickstoffs durch die Pflanzen; 3) Einfluss der Ammoniakdämpfe auf die Vegetation*, bilden den Gegenstand meiner Untersuchungen.

Untersuchung und Bestimmung des Ammoniaks der Luft. Wenn man eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde der Luft aussetzt, so verwandelt sie sich in Ammoniak-Alaun; daraus geht deutlich hervor, dass die Luft mit Ammoniakdämpfen gemischt ist.

Seitdem Th. v. Saussure diese Beobachtung veröffentlicht hat, sind drei Versuche zur Bestimmung des Ammoniakgehalts der Luft gemacht worden; die erste ist von Gräger, die zweite von Kemp, die dritte von Fresenius.

Nach Gräger	enthält 1 Million Kilogrm. Luft	333 Grm. NH_3.	
Nach Kemp	„ „ „ „	3,880 „	
Nach Fresenius	Tagluft „ „	0,098	
	Nachtluft „ „	0,169	

Von diesen drei Bestimmungen verdient die letzte insbesondere unsere Beachtung, wegen der Sorgfalt, mit welcher der Verfasser den Versuch geleitet hat; jedoch ist Fresenius, ebenso wie seine Vorgänger, zu ungenauen Resultaten gelangt, weil er mit nicht hinreichenden Luftmengen operirt hat.

Die Menge Ammoniak, welche Fresenius in zwei einzelnen Bestimmungen erhielt, ist 0,00004 Gr. und 0,000079 Gr. Bei Anwendung der Methode von Fresenius habe ich aber eine bekannte Menge Ammoniak niemals genauer als bis auf 0,00007 Gr. bestimmen können, woraus hervorgeht, dass die von Fresenius gefundenen Zahlen, weil sie innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen, kein genaues Resultat zu liefern vermögen.

Ich habe sechszehn Bestimmungen von atmosphärischem Ammoniak gemacht, wobei ich allmählich mit 20, 30 und 55,000 Liter Luft operirte; die Beschreibung der von mir angewendeten Apparate findet sich in meiner Abhandlung. Die Luft war aus einer Höhe von 9 — 10 Metern über der Bodenoberfläche ge-

nommen; sie wurde vor dem Eintritt in die geeigneten Reagentien durch eine mit Glasfäden, die zu kleinen Pfropfen geformt und zur Aufnahme der in der Luft suspendirten Staubtheilchen bestimmt waren, angefüllte Röhre geleitet; hierauf strömte sie durch zehn ausgezogene Spitzen in verdünnte Salzsäure; dann wurde sie mit Dämpfen derselben Säure gemischt mittelst einer sehr einfachen Einrichtung des Apparats, welche mir **Regnault** angab; endlich wurde sie durch eine Lösung von Platinchlorid geleitet. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden zur Analyse in in einer Platinretorte verdampft und das Ammoniak im Zustande des Platinsalmiaks bestimmt. Der Niederschlag wurde, um ihn zu wägen, in eine ausgezogene Glasröhre, die als Filter diente, gebracht. Bei Berücksichtigung aller der angegebenen Bedingungen kann man das Ammoniak bis auf 0,00088 Gr. bestimmen. Ich habe mich hiervon durch viele direkte Bestimmungen überzeugt; ebenso habe ich mich auch durch Versuche versichert, dass die Waschflüssigkeiten alles Ammoniak der Luft zurückhielten und die Glasfilter, welches vor die zur Analyse bestimmten Apparate gestellt waren, nichts davon aufnahmen. In den Jahren 1849 und 1850 habe ich in 1 Million Kilogrm. Luft im Mittel 23,73 Gr. Ammoniak gefunden; das Maximum stieg bis zu 31,71 Gr., das Minimum war 17,76 Gr.

Im Jahre 1850 war das Mittel 21,10 Gr., das Maximum 27,26 Gr., das Minimum 16,52 Gr.

Daraus ergiebt sich im Mittel 22,41 Gr., im Maximum 29,00 Gr., im Minimum 17,14 Gr.

Zweiter Theil. Wird der Stickstoff der Atmosphäre von den Pflanzen absorbirt? Zur Beantwortung dieser Frage bediente ich mich folgender Methode.

Der angewendete Apparat bestand wesentlich in einer Glasglocke und einem Aspirator. In die Glasglocke brachte ich eine gewisse Menge Saamen in weissen Sand, dem Asche von der Pflanze beigemengt war. Der Boden der Gefässe tauchte in einen Napf mit destillirtem Wasser. Die Aufsaugung geschah daher durch die Capillarität der Gefässe.

Mittelst des Aspirators wurde täglich ein bekanntes Volumen Luft in die Glasglocke geleitet; da dieses, obwohl beträchtliche Luftvolum, doch nicht hinreichend Kohlensäure enthielt, so wurde

ein Ueberschuss davon in der Glocke entwickelt und die Entwickelung mittelst eines elektrischen Pendels regulirt.

In derselben Zeit, als der Apparat im Gange war, und die in die Glasglocken eingeschlossenen Pflanzen die einzelnen Perioden ihrer Vegetation durchliefen, wurde das Ammoniak der Luft bestimmt.

Aus diesen gleichzeitig angestellten Versuchen ging hervor:

1) Die Menge des in der Luft enthaltenen Ammoniaks, welche durch die Glocken geleitet worden war; 2) die Menge Stickstoff, welche die Pflanzen absorbirt hatten und aus der Vergleichung dieser beiden Factoren muss sich ergeben, ob das Ammoniak der Luft zur Absorption genügte.

Im Jahre 1849 wurden 0,00125 Gr. Ammoniak in die Glocken geleitet; der Stickstoff der Früchte betrug 0,104 Gr. mehr als der in den Saamen,

1850 kamen 0,0021 Gr. Ammoniak in die Glocke; der Stickstoff der Pflanzen betrug 1,188 Gr.

1850 war das Wasser der Glocken siebenmal erneuert worden. Die jedesmal zugeführte Wassermenge betrug 2 Liter. Bei der Anstellung der Töpfe waren 8 Liter angewendet worden, zusammen also 22 Liter. 1 Liter Wasser lieferte 0,014 Gr. Platinsalmiak, demnach enthielt das Wasser 0,024 Gr. Ammoniak. Nimmt man an, dass die ganze Menge des im Wasser enthaltenen Ammoniaks von den Pflanzen aufgenommen worden sei, so bleiben noch 1,163 Gr. Stickstoff, welcher weder aus dem Ammoniak des Wassers, noch aus dem der Luft herstammte.

Im Jahre 1851 wurde der Versuch in anderer Weise angestellt. Die Luft wurde vor dem Eintreten in die Glocke durch Bimstein, welcher mit Schwefelsäure getränkt war, und dann durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron geleitet. Das Ammoniak der Luft konnte daher bei den Phänomenen nicht mehr mitwirken. Ferner wurde das Wasser in der Glocke nicht erneuert. Unter diesen Bedingungen übertraf der Stickstoff der Früchte den der Saamen um 0,481 Gr. Ich füge hinzu, dass bei diesem Versuche, zu welchem drei Sonnenblumen und zwei Tabakspflanzen benutzt wurden, die Sonnenblumen zur Blüthe gelangten und 95 unentwickelte Saamen lieferten.

Ein 1852 mit Weizen angestellter Versuch gab die nämlichen Resultate. Die Pflanze hat vollständig fructificirt und

der Stickstoff der Frucht betrug 0,036 Gr. mehr, als der des Samens.

Daraus können wir den Schluss ziehen, *dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen absorbirt wird und diesen zur Ernährung dient und dass die Cerealien keine Ausnahme von der Regel machen.*

In einer dritten Abhandlung werde ich den Einfluss von ammoniakalischen Dämpfen auf die Vegetation zeigen.

III.

Ueber das Pyroxylin.

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. XXXV*, 473.)

I. Abhandlung.

Nicht immer gelingt es, lösliches Pyroxylin darzustellen. Zur Darstellung dessen, welches ich anwendete, befolgte ich das Verfahren von Gaudin und Mialhe. Ich habe gefunden, dass wenn man die Baumwolle in ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpeter taucht, nachdem es zuvor erkaltet ist, das erhaltene Pyroxylin gut fulminirend ist, aber unlöslich in Aether. Indem ich die nämliche Operation mit denselben Materialien wiederholte, aber bei der Temperatur, welche sich natürlich während der Reaction entwickelte, fand ich das gowonnene Produkt fulminirend und löslich. Endlich wird das nach dem ersten Verfahren erhaltene unlösliche Pyroxylin löslich, wenn man es in eine heisse Mischung von Salpeter und Säure eintaucht.

Um also stets lösliches Pyroxylin zu erhalten, muss man Wärme anwenden.

Leitet man mindestens eine halbe Stunde lang einen Strom Ammoniakgas in eine Lösung von 2 Theilen Pyroxylin, 80 Th. Aether und 30 Th. Alkohol von 86 p. C., so wird die klebrige Lösung vollkommen flüssig.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in dieser ammoniakalischen Lösung die Bildung eines gelben, in Alkohol von 90 p. C. unlöslichen Niederschlages. Dieser Niederschlag besteht aus einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen Theil. Nach einigen Reactionen glaubte ich eine Schwefelverbindung darin zu erkennen.

Die ammoniakalische Lösung, schnell in das 15—20fache ihres Volumens Wasser gegossen, giebt einen weissen pulverigen Niederschlag, der in Wasser vollkommen unlöslich ist; derselbe hatte sich nach 24 Stunden in keiner Weise verändert. Seine Eigenschaften sind folgende:

Bei 20° in einer Glocke über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet, erhält er sich sehr gut. Er ist von geringer Dichte, ohne Geruch und Geschmack. Durch Reiben wird er elektrisch. In einem Röhrchen erhitzt entzündet er sich später als Pyroxylin, entwickelt salpetrigsaure Dämpfe und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Erhitzt man ihn mit rauchender Salzsäure, so löst er sich allmählich und entwickelt in reichlicher Menge Chlor. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne bemerkbare Gasentwickelung auf. Salpeter-Schwefelsäure scheint ihn nicht zu verändern, doch habe ich mich noch nicht davon überzeugt, ob dabei Pyroxylin regenerirt wird, oder nicht.

Das Wasser, in welchem die Fällung stattfindet, enthält salpetersaures Ammoniak, aber sehr wenig organische Substanz. Diese Erscheinung ist der Beachtung werth. Die Analyse zeigt in der That, dass sich die neue Verbindung nur durch ein Aequivalent Salpetersäure, welches sie weniger enthält, von dem Pyroxylin unterscheidet.

Ich habe mich überzeugt, dass die neue Substanz eine constante Verbindung ist. Ich habe das Produkt sogleich nach der Fällung untersucht und ebenso nachdem es 48 Stunden mit Wasser in Berührung gewesen war; in beiden Fällen zeigte sich seine Zusammensetzung nicht verschieden.

Bei sechs Analysen zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und drei anderen, bei denen ich den Stickstoff nach Dumas's Methode bestimmte, habe ich übereinstimmende Resultate erhalten, welche im Mittel folgende Procente ergaben: Kohlenstoff 28,216; Wasserstoff 3,575; Stickstoff 10,77; Sauerstoff 57,432. Die Substanz war bei 100° getrocknet worden.

In Berücksichtigung des bei der Reaction sich bildenden salpetersauren Ammoniaks und unter Annahme der Formel, welche Pelouze dem Pyroxylin gegeben,

$$C_{24}H_{17}O_{17}, 5NO_5,$$

bildete sich die von mir untersuchte Substanz nach der Gleichung

$$C_{24}H_{17}O_{17}, 5NO_5 + NH_3 + HO = NO_5, NH_4O + C_{24}H_{17}O_{17}, 4NO_5.$$

Nimmt man die letztere Formel für die der neuen Verbindung an, so giebt die Berechnung für die procentische Zusammensetzung: Kohlenstoff 28,070; Wasserstoff 3,315; Stickstoff 10,916; Sauerstoff 57,699.

Die Verbindung verliert bei 20—100° getrocknet im Mittel von zwei Bestimmungen 1,727 p. C. Wasser. Diese Zahl, = 1 angenommen, repräsentirt 0,015 Wasser für die Menge der Substanz, welche durch die Formel ausgedrückt ist:

$$C_{24}H_{17}O_{17}, 4NO_5,$$

d. i. 1 Aeq. Wasser. Die Formel der Verbindung ist demnach bei 20°

$$C_{24}H_{17}O_{17}, 4NO_5, HO,$$

oder indem man sie halbirt,

$$C_{12}H_9O_9, 2NO_5 + C_{12}H_9(NO_4)_2O_{11},$$

d. i. die Formel des Rohrzuckers, worin 2H durch $2NO_4$ ersetzt sind.

Schluss. Dem Pyroxylin sind viele Formeln gegeben worden. Die neue Substanz spricht, durch ihre Zusammensetzung wie durch die Umstände ihrer Bildung für die Formel von Pelouze.

Die Formel, welche ich für das Pyroxylin aufstelle, ist

$$C_{24}H_{17}X_4O_{21}, NO_5\text{*)}$$

wornach die der neuen bei 20° getrockneten Verbindung ist

$$C_{24}H_{17}X_4O_{21}, HO,$$

und die derselben Substanz bei 100°

$$C_{24}H_{17}X_4O_{21}.$$

Ich habe bereits einige Versuche über die in Wasser unlöslichen Nitroprodukte begonnen, welche aus der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Glücose, Dextrin, Gummi etc. hervorgehen.

*) $X = NO_4$.

IV.

Ueber das Jalappenharz und den gechlorten Bernsteinäther.

Von

Aug. Laurent.

(*Compt. rend.* XXIV, 379.)

In meiner letzten Abhandlung*) habe ich bereits die Ge nauigkeit der Formeln, welche man dem Rhodeoretin und seine Zersetzungsprodukten gegeben, in Zweifel gestellt. Meine Ver muthungen haben sich nach Angaben von Mayer als begründ erwiesen, doch sind die neuen Formeln, welche Mayer gelten macht, eben so wenig annehmbar, als die alten.

Derselbe giebt folgende Formeln:

Rhodeoretin bei 100° getrocknet	$C_{72}H_{122}O_{37}$
Rhodeoretin bei 150° geschmolzen	$C_{72}H_{120}O_{36}$
Rhodeoretinsäure, welche durch Einwirkung der Alkalien auf Rhodeoretin entsteht	$C_{72}H_{128}O_{40}$
Rhodeoretinolsäure, das Produkt der Einwirkung von Säuren	$C_{36}H_{68}O_{10}$

Die Umwandlung des Rhodeoretins in Rhodeoretinolsäu und in Zucker geschähe demnach nach folgender Gleichung:

$$C_{72}H_{120}O_{36} + 10H_2O = C_{36}H_{68}O_{10} + 3C_{12}H_{24}O_{12}.$$

Rhodeoretin. Rhodeoretinols. Zucker.

und die der Rhodeoretinolsäure in Fettsäure oder Ipomsäu und in Oxalsäure, nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{68}O_{10} + 6N_2O_6H_2 = 3(C_{10}H_{18}O_4) + 3C_2H_2O_4 +$$

Ipomsäure

$$6N_2O_2 + 10H_2O.$$

Dergleichen Reactionen sind wenig wahrscheinlich.

Dividirt man die vorstehenden Formeln durch 3, so erh man mit Vernachlässigung der Bruchtheile

Rhodeoretin bei 150°	$C_{24}H_{40}O_{12}$
Rhodeoretinsäure	$C_{24}H_{42}O_{13}$
Rhodeoretinolsäure	$C_{12}H_{22}O_8$.

*) Dies. Journ. LVII, 171.

Die Reactionen sind dann folgende:

$C_{24}H_{40}O_{12} + 2H_2O = C_{12}H_{24}O_{12} + C_{12}H_{22}O_3$,

$C_{12}H_{22}O_3 + O = C_{12}H_{22}O_4$.

$- C_2H_4$, welcher Kohlenwasserstoff sich in Oxalsäure verwandelt;

es bleibt $C_{10}H_{18}O_4$ Ipomsäure | oder Fettsäure.

Die Rhodeoretinolsäure gehört offenbar in die Classe von Säuren, die ich früher die Reihe der fetten Säuren genannt habe, welche bei der Ameisensäure beginnt und sich bis zur Stearinsäure und Melissinsäure fortsetzt.

Ich habe gezeigt, dass sich alle diese Säuren von den Kohlenwasserstoffen nCH_2 ableiten und auf eine der folgenden vier Formeln zurückführen lassen:

$nCH_2 + O_2$ einbasisch, $nCH_2 + O_3 - H_2$ einbasisch,
$nCH_2 + O_3$ zweibasisch, $nCH_2 + O_4 - H_2$ zweibasisch.

Die Rhodeoretinolsäure stimmt mit der Formel $nCH_2 + O_3 - H_2$. Wie alle Säuren dieser Art erzeugt sie unter dem Einflusse der Salpetersäure eine zweibasische Verbindung von der Formel $nCH_2 + O_4 - H_2$.

Dem gechlorten Bernsteinsäureäther, der Chlorazo-Succinsäure und der Chlor-Succinsäure, dem Chlorsuccinamid, dem Chlor-Bernsteinsäureäther und Chlorsuccid giebt man Formeln, welche weder mit dem Gesetz der paaren Zahlen noch mit den Aequivalenten, welche Gerhardt und ich anwenden, übereinstimmen. Gerhardt hat die Formeln der vorstehenden Verbindungen bereits zu verbessern versucht, wobei er von folgender Zusammensetzung des Succinäthers ausging: $C_8HCl_{13}O_4$. Da aber die aufgestellten Correctionen mehr Wassenstoff fordern als Malaguti bei seinen Analysen immer erhalten hat, versuchte ich andere Formeln aufzustellen, welche mit dem Versuch besser übereinstimmen.

Nimmt man an, dass der erste Irrthum in der Formel des einfach gechlorten Succinäthers liege, und dass dieser, ähnlich wie die übrigen gechlorten Aether $C_8Cl_{14}O_4$ enthalte, so muss man den Zersetzungsprodukten desselben dann folgende Formeln geben und ihre Reactionen wie folgt ausdrücken:

1. Einwirkung der Hitze:

$$C_8Cl_{14}O_4 = \left.\begin{matrix} C_2Cl_4O \\ C_2Cl_6 \end{matrix}\right\} + CO_2 + C_3Cl_4O.$$

Die Verbindung C_3Cl_4O wäre Chlorsuccid oder das Aldehyd der gechlorten Acroleinsäure. Dieses Aldehyd würde unter der Einwirkung des Wassers, Ammoniaks und Alkohols geben:

a) Dreifach Chlor-Acroleinsäure,

$$C_3Cl_4O + N_4O = C_3Cl_3HO_2 + HCl;$$

b) dreifach Chlor-Acroleamid,

$$C_3Cl_4O + H_3N = C_3Cl_3H_2NO + HCl;$$

c) dreifach Chlor-Acroleinäther,

$$C_3Cl_4O + C_2H_6O = C_5Cl_3H_5O_2 + HCl.$$

2. Einwirkung von Kali:

$$C_8Cl_{14}O_4 + 4H_2O = \left.\begin{matrix} C_2HCl_3O_2 \\ C_2HCl_3O_2 \end{matrix}\right\} + CO_2 + C_3HCl_3O_2 + 5ClH.$$

Die Verbindung $C_3HCl_3O_2$ oder Chloro-Succinsäure würde demnach sein dreifach Chlor-Acroleinsäure.

3. Einwirkung von Ammoniak:

$$C_8Cl_{14}O_4 + 3H_3N = \left.\begin{matrix} C_2H_2Cl_3NO \\ C_2H_2Cl_3NO \end{matrix}\right\} + C_4HCl_4NO_2 + 4ClH.$$

Chloracetamid.

Die Verbindung $C_3HCl_4NO_2$ oder Chlorazo-Succinsäure wäre keine Säure, sondern das einfach Chlor-Succinamid, welches wie das Succinimid sich mit einigen Metallen verbinden kann.

4. Einwirkung des Alkohols:

$$C_8Cl_{14}O_4 + 5C_2H_6O = \left.\begin{matrix} C_4Cl_3H_5O_2 \\ C_4Cl_3H_5O_2 \end{matrix}\right\} + C_5H_{10}O_3 + C_5H_5Cl_3O_2 + 5ClH.$$

Chloracetyläther. Kohlensäure-Aether. Chlor-Bernsteinsäure-Aether.

5. Umwandlung von Chlorazo-Succinsäure in Chlorsuccilamid:

$$C_4HCl_4NO_2 + H_2O = C_3NH_2Cl_3O + CO_2 + ClH.$$

Acroleamid.

Um sich diese Umwandlungen erklären zu können, muss man annehmen, dass der Chlor-Succinsäureäther wasserfreie Chlor-Succinsäure $C_4Cl_4O_3$ enthalte; diese giebt dann mit Ammoniak Chlor-Succinimid, und unter Verlust von Kohlensäure rolein-Aldehyd C_3Cl_4O, welches die andern Reactionen erzeugt.

V.

Chemische Zusammensetzung des Chinidins.

Von

H. G. Leers.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 147.)

Das Chinidin wird gegenwärtig aus der China Bogota, die ungefähr 2,65 p. C. an Alkaloiden und überwiegend darin das Chinidin enthält, von Fabrikanten dargestellt und ist als Handelsprodukt gewöhnlich noch mit Chinin, einem gelblich-grünen harzartigen Stoffe und wahrscheinlich einer dritten kohlenstoffreicheren Verbindung verunreinigt. Die Reinigung gelingt durch 5—6 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol von 90 p. C. und Schütteln der erhaltenen Krystalle mit Aether bis das Chinin entfernt ist. Aus 90 p. C. Weingeist freiwillig verdunsten gelassen krystallisirt dann das Chinidin in farblosen glasglänzenden harten Prismen von 86° und 94° Kantenwinkel, welche bei 175° ohne Zersetzung und Wasserverlust zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und bei höherer Temperatur mit stark russender Flamme und Geruch nach Chinoyl und Bittermandelöl verbrennen. Der Geschmack des Chinidins ist weniger bitter als der des Chinins. Wasser von 17° braucht Chinin 2580 Th., Wasser von 100° 1858 Th. zu seiner Lösung, Alkohol von 0,835 spec. Gew. bei 17° 12 Th., 100 Th. Aether von 0,728 spec. Gew. lösen bei 17° nur 0,7 Th. Chinidin.

Die Elementaranalyse lieferte für das reine Chinidin folgende Zusammensetzung:

								Mittel.	Atome.	Berechnet.
C	76,88	76,82	76,79	76,40	76,55	76,49		76,66	36	76,59
H	7,78	7,76	7,77	7,73	7,70	7,81		7,74	22	7,80
N							9,99	9,99	2	9,93
O									2	5,68

Chinidin mit Kalihydrat und etwas Wasser destillirt liefert Chinolin. In Chlorwasser löst es sich auf und erleidet in dieser Lösung durch Ammoniak keine Veränderung, während Chinin eben so behandelt, die Lösung grün färbt und Cinchonin sich als weisses Pulver ausscheidet.

Die Chinidinsalze sind im Allgemeinen leichter in Wasser löslich als Chininsalze, in Weingeist lösen sie sich sehr leicht, in Aether fast gar nicht. Es giebt neutrale und saure Salze, meist alle deutlich krystallisirbar. Die Lösungen werden durch die kaustischen und kohlensauren Alkalien weiss, eben so durch phosphorsaures Natron, Quecksilberchlorid, Schwefelcyanammonium und salpetersaures Silberoxyd gefällt, durch Goldchlorid hellgelb, Platinchlorid orangegelb, Palladiumchlorür braun und Gerbsäure schmutzig gelb.

Schwefelsaures Chinidin bildet sternförmig gruppirte seidenglänzende Prismen, welche sich in 130 Th. Wasser von 17° und 16 Th. von 100° sehr leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether lösen. Es besteht aus $C_{36}H_{22}N_2O_2\dddot{S} + \dot{H}$.

Chlorwasserstoff-Chinidin erhält man in grossen glasglänzenden rhombischen Prismen, $C_{36}H_{22}N_2O_2HCl + 2\dot{H}$, die sich in 27 Th. Wasser von + 17°, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether lösen.

Das saure Salz scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung in grossen monoklinoedrischen Prismen aus, welche bei 100° 5,8 p. C. Wasser verlieren, sehr leicht in Wasser und Weingeist sich lösen und aus $C_{36}H_{22}N_2O_2 2HCl + 2\dot{H}$ bestehen.

Chinidinplatinchlorid, $C_{36}H_{22}N_2O_2 2HCl + 2PtCl_2 + 4\dot{H}$, scheidet sich aus mit Salzsäure angesäuerter Lösung des Chlorwasserstoff Chinidins als orangegelber Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet obige Zusammensetzung hat.

Chinidinquecksilberchlorid krystallisirt aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen perlmutterglänzenden schuppigen Krystallen, die bei 110° kein Wasser verlieren und dann aus $C_{36}H_{22}N_2O_2 2HCl + 2HgCl$ bestehen.

Ausser den angeführten Verbindungen hat L. noch die des Chinidins mit Salpetersäure, Chlorsäure, unterschwefliger Säure, Fluorwasserstoff, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure, Chinasäure und Hippursäure dargestellt. Sie sind alle krystallinisch.

Vergleicht man die Formel des Chinidins mit der des Chinins ($C_{38}H_{22}N_2O_4$) und des Cinchonins $C_{38}H_{22}N_2O_2$ (nach Laurent), so hat ersteres 2 Atome Kohlenstoff weniger als Cinchonin und 2 At. $\dot{C}$ weniger als Chinin.

VI.
Ueber die wasserfreie Valeriansäure.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. XXXV*, 568.)

Als Fortsetzung der von Gerhardt*) mitgetheilten Untersuchungen über wasserfreie Säuren folgen hier einige Versuche über die wasserfreie Valeriansäure, welche ich auf Gerhardt's Veranlassung angestellt habe. Sie bestätigen aufs Neue die von ihm ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der einbasischen Säuren und deren Beziehungen zu den ihnen entsprechenden wasserfreien Säuren. Unter den Homologen der Ameisensäure, deren Untersuchung das grösste Interesse darbietet, wählte ich die Valeriansäure.

Zu diesen Versuchen eignet sich am besten das Kalisalz der Säure, das man durch Verdampfen einer alkoholischen Lösung desselben bis zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bis zum beginnenden Schmelzen vollkommen rein erhält.

Das so dargestellte Salz zeigt in Berührung mit Phosphoroxychlorür in dem Verhältniss von 6 Aeq. des Salzes auf 1 Aeq. des letztern, sofort eine sehr heftige Reaction; der unerträgliche Geruch des Phosphoroxychlorürs verschwindet gänzlich und die Mischung verwandelt sich in eine salzige, mit dickem Oel, welches nur einen schwachen Geruch zeigt, imprägnirte Masse.

Dieses Oel ist *valeriansaure Valeriansäure* oder die *wasserfreie Valeriansäure.* Um dieselbe rein zu erhalten, genügt die Behandlung anfangs mit sehr verdünnter Lösung von kohlensaurem Kali, dann mit Aether und endlich Verdampfen der ätherischen Lösung im Wasserbade, nachdem man sie mit Chlorcalcium geschüttelt hat.

Das so gereinigte Produkt gab mir bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel übereinstimmen

$$C_{10}H_{18}O_3.$$

---

*) Dies. Journ. LVI, 321.

Die wasserfreie Valeriansäure ist ein klares, dünnflüssiges Oel und leichter als Wasser.

Frisch bereitet besitzt sie einen schwachen, angenehmen Geruch nach Aepfeln, reibt man sich aber etwas davon in die Hände, so entwickelt sie den Geruch der Valeriansäure, welcher mehrere Tage lang anhält.

Ihr Dampf reizt die Augen und erregt Husten.

Durch siedendes Wasser wird sie nur sehr langsam in Valeriansäure übergeführt, während die Umwandlung durch alkalische Lösungen sehr rasch und durch schmelzendes Kali augenblicklich geschieht.

Sie siedet constant bei 215° und geht in Form einer wasserklaren Flüssigkeit über.

Die Reaction, welche die wasserfreie Valeriansäure erzeugt, lässt sich sehr gut auf folgende Weise ausdrücken: Das Phosphoroxychlorür führt bei seiner Einwirkung auf das valeriansaure Kali einen Theil des Salzes in phosphorsaures Kali und in Chlor-Valeryl über, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3O = PK_3O_4 + 3\left(\begin{matrix}C_5H_9O\\Cl\end{matrix}\right)$$

Chlor-Valeryl.

Das Chlor-Valeryl wirkt aber weiter auf das valeriansaure Kali ein in der Art, dass das Endprodukt der Reaction besteht in phosphorsaurem Kali, Chlorkalium und wasserfreier Valeriansäure.

$$3\left(\begin{matrix}C_5H_9O\\Cl\end{matrix}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O\right) = 3ClK + 3\left(\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O\right).$$

Wasserfr. Valeriansäure.

Durch die Untersuchungen Gerhardt's über die wasserfreie Essigsäure und Benzoesäure ist die Richtigkeit dieser Interpretation ausser Zweifel gesetzt, sie erlaubt auch vorherzusagen, dass man mit Hülfe dieses Verfahrens die entsprechenden wasserfreien Säuren der höheren mit der Valeriansäure homologen Säuren, Capronsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure etc. erhalten wird.

Um endlich auch den Beweis zu geben, dass in der wasserfreien Valeriansäure zweimal die Gruppe *Valeryl* existire, habe ich eine wasserfreie Säure dargestellt, welche zwei verschiedene Gruppen enthält. Indem ich Benzoylchlorür auf va-

leriansaures Kali einwirken liess, erhielt ich sehr leicht *valeriansaure Benzoesäure.*

$$\left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O.$$

Dieselbe bildet ein Oel, das schwerer als Wasser, neutral gegen Reagenspapier ist und einen Geruch besitzt, der mit dem der wasserfreien Valeriansäure fast identisch ist.

Ihr Dampf ist scharf und reizt zu Thränen.

Alkalische Flüssigkeiten führen sie in Valeriansäure und Benzoesäure über. Die Analyse ergab die von der Theorie verlangten Zahlen.

Die valeriansaure Benzoesäure zerlegt sich durch Destillation in wasserfreie Benzoesäure und Valeriansäure, jedoch zersetzt sie sich nicht so genau wie essigsaure Benzoesäure, daher es nothwendig ist, das Produkt mehrere Male zu rectificiren wenn man reine wasserfreie Valeriansäure erhalten will.

Die Eigenschaft der wasserfreien Säuren, sich in Berührung mit Ammoniak und Anilin in Amide und Anilide umzuwandeln, erlaubte mir die Darstellung einer neuen Substanz, des *Valeranilid,* welche in prächtigen, rectangulären Blättern von grossem Glanze krystallisirt, die bei 115° schmelzen.

Diese Substanz bildet sich bei der Einwirkung des Anilins auf wasserfreie Valeriansäure. Sie ist in kochendem Wasser wenig löslich, schmilzt aber darin zu durchsichtigen Tröpfchen. Bis über 220° erhitzt destillirt ein grosser Theil unverändert über. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht.

Von concentrirter und kochender Kalilauge wird sie nur sehr schwierig angegriffen, man muss daher schmelzendes Kali anwenden, um eine bemerkbare Entwickelung von Anilin zu erhalten.

Ihre Krystallisation bietet einen merkwürdigen, von Gerhardt schon bei der Krystallisation des Formanilids beobachteten Umstand dar. Wenn sich das Valeranilid aus der verdünnten und kochenden alkoholischen Lösung ausscheidet, erhält man es in Form von in der Flüssigkeit vertheilten Oeltröpfchen, die man mehrere Stunden lang, selbst nach vollständigem Erkalten, in diesem Zustande erhalten kann. Eine geringe Erschütterung des Gefässes genügt, um die ganze Masse in ein Haufwerk von feinen Krystallnadeln zu verwandeln.

Die durch Analyse des Valeranilides erhaltenen Zahlen stimmen genau mit der Formel

$$C_{11}H_{15}NO,$$

welche die Theorie für diese Substanz verlangt.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen auch auf andere mit der Valeriansäure homologe Säuren auszudehnen, um insbesondere die Beziehungen nachzuweisen, welche zwischen den Siedepunkten dieser Säuren und der entsprechenden wasserfreien Säuren existiren.

VII.

Ueber die Analyse der Oele mittelst Schwefelsäure.

Von

Maumené.

(*Compt. rend. XXXV,* 572.)

Die fetten Oele entwickeln, wenn sie mit Schwefelsäure gemischt werden, Wärme. Dieser Umstand kann zur Unterscheidung derselben benutzt werden, da die trocknenden Oele ein anderes Verhalten zeigen, als die nicht trocknenden.

In 50 Gr. Olivenöl, dessen Temperatur man vorher bestimmt hatte, wurden vorsichtig 10 C.-C. ausgekochter Schwefelsäure (65° B.) gegossen, das Gemisch mit einem Thermometer umgerührt, während man den Gang der Quecksilbersäule verfolgte. Die Temperatur war von 25° auf 67° gestiegen, hatte sich also um 42° vermehrt.

Das Mischen erfordert nicht mehr als zwei Minuten, da nach dieser Zeit das Maximum der Temperatur eintritt.

In einem andern Glase wurden 50 Gr. Mohnöl mit derselben Säure behandelt; es trat eine Steigerung der Temperatur von 26° auf 100,5° ein, eine Erhöhung also um 74,5°.

Es ist wesentlich, in diesem Falle zu beobachten 1) eine sehr beträchtliche Entwickelung von schwefliger Säure, die sich beim Olivenöle nicht erzeugte; 2) ein bedeutendes Aufschäumen

der Flüssigkeit. Diesen zwei Umständen zufolge ist die Zahl 74,5° noch zu niedrig.

Die Differenz von 42° bis 74,5° ist hinreichend, um ein Mittel für die Analyse darzubieten.

Bei Wiederholung der Versuche mit mehreren Proben Olivenöl unter den nämlichen Bedingungen ergab sich, dass die Wirkung der Schwefelsäure constant ist, wenn die Produkte rein sind, und immer bei der nämlichen Temperatur operirt wird.

Nicht weniger beständig ist die Einwirkung der Säure auf Mohnöl. Die Versuche zeigen, dass die Wärmeentwickelung dieses Oels wirklich 86,4° ist, anstatt 71 und 74°, welche der direkte Versuch angiebt.

Dieses Verfahren eignet sich zur Prüfung der Olivenöle des Handels, welche oft durch Mohnöl verfälscht sind; sie können mit Genauigkeit in diesem Falle analysirt werden, wenn man sich über die qualitative Zusammensetzung versichert hat.

Zur Beantwortung der Frage, ob man auch die Verfälschung mit andern Oelen erkennen könnte, bestimmte ich die Temperaturerhöhung für die meisten reinen Oele. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass das Behenöl und das Oel des Talgs fast dieselbe Entwickelung von Wärme geben, als Olivenöl; dass die andern Oele eine grössere Wärmeentwickelung hervorbringen, mit Hülfe welcher man sie bestimmt von dem Olivenöl unterscheiden kann; dass endlich die trocknenden Oele viel mehr Wärme geben, als die nicht trocknenden und daher leicht erkannt werden können.

Behenöl und Talgöl können mit Olivenöl nicht gemischt werden; wenn sich daher beim Vermischen des Olivenöls mit 10 C.-C. Schwefelsäure (bei 25° Temperatur) eine Wärmeentwickelung von mehr als 42° zeigt, so ist es unrein. Das Vorstehende scheint mir zu genügen, um zu zeigen, dass die Schwefelsäure zur Analyse der Oele benutzt werden kann. Mit Gemengen von nur zwei Oelen lässt sich nach diesem Verfahren sogar eine genaue quantitative Analyse ausführen.

VIII.
Analyse der Asche der Frauenmilch.

Von
Robert Wildenstein in Aachen.

Die zur Analyse verwendete Substanz verdanke ich der Güte des hiesigen Herrn Dr. med. Lersch.

Die Milch von einer gesunden Person stammend und somit im Normalzustande, ward kurze Zeit nach der Geburt, mit allermöglichster Vorsicht vor Verunreinigung gesammelt und nach einigen Tagen in einer Porzellanschaale bei gelindem Feuer langsam zur Trockne abgeraucht.

Der so erhaltene Rückstand wurde durch anhaltende mässige Glühhitze im Platintiegel eingeäschert.

Quantitative Analyse.

Die Asche wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die zurückbleibende Kohle nebst einer Spur Kieselsäure abfiltrirt und das salzsaure Filtrat folgenderweise analysirt.

Ein Theil desselben diente zur Bestimmung der Schwefelsäure mittelst Chlorbarium.

Der andere Theil wurde mit Ammon versetzt bis der dadurch entstandene Niederschlag nicht mehr vollständig verschwand, hierauf essigsaures Ammoniak und freie Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt, das hierdurch ausgeschiedene phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt und aus der essigsauren Lösung der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit lieferte mit Ammon übersättigt alle Magnesia in Verbindung mit schon vorhandener Phosphorsäure, aus welchem Filtrat endlich die noch übrige Phosphorsäure durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia abgeschieden wurde.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine salzsaure Lösung der Asche, vorher abgedampft, mit Chlorbaryum, dann mit Barytwasser versetzt, bis alkalisch. Aus dem Filtrate durch kohlensaures Ammon Baryt und Kalk entfernt, die Lösung eingedampft,

geglüht, der Rückstand in Wasser gelöst, der letzte Antheil Baryt durch Zusatz von kohlensaurem Ammon gefällt, filtrirt, abgedampft, geglüht und das Chlorkalium mittelst Platinchlorid vom Chlornatrium getrennt.

Das Chlor wurde als Chlorsilber und die Kohlensäure im Fresenius-Will'schen Apparate bestimmt.

1. Bestimmung des Aschengehaltes.

85 Grm. bei 100° getrockneter Milchrückstand hinterliessen 1,7219 Grm. Asche = 2,00 p. C.

2. Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile.

0,6327 Grm. Asche gaben

0,0079 Kohle = 1,25 p. C.
0,0012 phosphorsaures Eisenoxyd = 0,19 p. C.
0,0446 schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure = 2,42 p. C.
0,1941 kohlensauren Kalk = Kalk 17,19 p. C.
0,0138 pyrophosphors. Magnesia = Magnesia 0,79 p. C.
„ „ „ = Phosphorsäure 1,39 p. C.
0,1599 „ „ = „ 16,01 „
Phosphorsäure — Summe 17,40 p. C.

0,3353 Grm. gaben

0,2180 Chlornatrium + Chlorkalium 65,01 p. C.
0,6056 Kaliumplatinchlorid = Chlorkalium 55,17 „
bleiben für Chlornatrium 9,84 p. C.
„ „ Chlorkalium 55,17 p. C.

0,3263 Grm. gaben

0,2300 Chlorsilber = Chlor 17,44 p. C.
9,84 Chlornatrium enthalten Chlor 5,98 „
bleiben für Chlor 11,46 p. C.
welche binden Kalium 12,64 p. C. zu Chlorkalium 24,10 „
bleiben Chlorkalium 31,07 p. C.

31,07 Chlorkalium = Kali 19,63 p. C.

Von 0,4022 Grm. wurden erhalten

0,0276 Kohlensäure = 6,87 p. C.

Die Asche besteht demnach in 100 Theilen aus:

	Gefunden.	Berechnet auf 100,00 nach Abzug der Kohlensäure und der Kohle.
Chlornatrium	9,84	10,73
Chlorkalium	24,10	26,33
Kali	19,63	21,44
Kalk	17,19	18,78
Magnesia	0,79	0,87
Phosphorsäure	17,40	19,00
Phosphors. Eisenoxyd	0,19	0,21
Schwefelsäure	2,42	2,64
Kohlensäure	6,87	—
Kohle	1,25	—
Kieselsäure	Spur	Spur
	99,68	100,00

Zur Vergleichung stelle ich nachstehend noch den Ergebnissen obiger Analyse die von R. Weber (Pogg. Ann. Bd. LXXXI, S. 412) und Haidlen bei der Untersuchung der Asche der Kuhmilch erhaltenen Resultate gegenüber, so wie diejenigen, welche durch Verdeil bei der Analyse der unorganischen Salze des Normal-Blutes und durch C. Schmidt (vergl. dessen Charakteristik der epidemischen Cholera S. 33) bei der Aschenanalyse des Blutserums und der Blutzellen eines weiblichen Individuums gefunden wurden. Aus der letzteren Vergleichung ergiebt sich, dass sich die Asche der Blutzellen höchst merkwürdigerweise in ihrer quantitativen Zusammensetzung mehr der der Milch nähert als die des Blutserums.

In 100 Theilen Asche.	Frauenmilch.	Kuhmilch.		Blutzellen.	Blutserum.	Normalblut nach Abzug d. Eisenoxydes.
	R. Wildenstein.	R. Weber.	Haidlen	C. Schmidt.	C. Schmidt.	Verdeil.
Natrium	4,21	6,38	8,27	18,26	37,82	29,46
Kalium	31,59	24,71	15,42	39,76	3,94	10,36
Chlor	19,06	14,39	16,96	18,10	43,45	37,52
Kalk	18,78	17,31	}	}	}	2,06
Magnesia	0,87	1,90	} 56,52	} 12,65	} 9,39	1,40
Phosphorsäure	19,11	29,13	}	}	}	12,33
Schwefelsäure	2,64	1,15	—	0,81	1,15	1,82
Eisenoxyd	0,10	0,33	0,62	—	—	—
Kieselsäure	Spur	0,09	—	—	—	—

IX.

Ueber einige neue Verbinduugen des Iridium.

Von

Skoblikoff.

(*Bulletin de l'Academie de St. Petersbourg.*)

Seit langer Zeit schon haben die Chemiker den verschie-
'enen Verbindungen, welche aus der Einwirkung des Ammoniaks
uf Platinchlorür hervorgehen, grosses Interesse zugewendet. Da
as Iridium sich in jeder Beziehung dem Platinchlorür sehr
hnlich verhält, so war es wahrscheinlich, dass es ähnliche Ver-
indungen liefern würde; ich habe eine Arbeit über diesen Ge-
enstand unternommen und theile im Folgenden die ersten Re-
iltate meiner Untersuchungen mit. Die Arbeit ist im Labora-
rium der Universität zu St. Petersburg unter Leitung von Herrn
'oskressensky ausgeführt.

Erhitzt man Iridiumchlorid auf dem Sandbade in einer
rzellanschale bis es einen grossen Theil seines Chlors ver-
ren hat, so erhält man eine harzartige bräunlich gefärbte
asse. Giesst man auf diese eine Lösung von kohlensaurem
mmoniak, so löst sie sich fast vollständig auf und giebt eine
ark alkalische Flüssigkeit von grünlichgelber Farbe.

Die Flüssigkeit setzt nach dem Filtriren und Neutralisiren
it verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction eine
rnige und gelbe Substanz ab, welche durch Filtriren von der
berstehenden Flüssigkeit getrennt und da sie in kaltem und
issem Wasser unlöslich ist, mit Wasser gewaschen wird.

Dieser gelbe Körper verändert sich bei gewöhnlicher Tem-
eratur an der Luft nicht; auf dem Platinblech erhitzt zersetzt
r sich in Salmiak, Salzsäure und metallisches Iridium.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,4630 Gr. Substanz, mit kohlensaurem Natron geschmolzen,
ferten 0,3242 Gr. Iridiumoxydul.

0,4352 Gr. Chlorsilber und 0,6251 Gr. Platinsalmiak.

0,2271 Gr. der nämlichen Substanz gaben 0,1542 Gr. Iri-

diumoxydul, 0,2111 Gr. Chlorsilber und 0,435 Gr. Platinsalmiak.

Nach diesen Zahlen besteht der Körper aus:

			Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
1 Aeq.	Iridium	1233,20	65,28	64,79	65,24
1 „	Chlor	443,20	23,45	23,33	23,43
1 „	Ammoniak	212,50	11,27	10,58	11,26

Diess führt zur Formel $IrClNH_3$. Der Körper ist demnach Iridiumchlorür-Ammoniak und kann als Chlor-Ammonium betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Iridium ersetzt ist. Die Zusammensetzung bietet eine vollkommene Analogie mit Platinchlorür-Ammoniak dar, d. h. mit dem Magnus'schen grünen Salze, unterscheidet sich von diesem aber durch seine Krystallform und Farbe.

Einwirkung der Säuren auf Iridiumchlorür-Ammoniak.

a) *Einwirkung der Salpetersäure.* Wird Iridiumchlorür-Ammoniak in der Wärme mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so bräunt es sich sofort und es bildet sich bei fortgesetztem Erhitzen eine gelbliche, körnige, krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht löst.

Der Erfolg der Operation hängt von der Menge der angewendeten Salpetersäure ab. Giesst man über Iridiumchlorür-Ammoniak eine zur Umwandlung kaum hinreichende Quantität der Säure, so bildet sich eine gelbliche und körnige Masse. Nimmt man aber sehr viel Säure auf dieselbe Menge des Chlorürs, so erhält man eine nicht krystallisirbare Masse. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, kann man die Operation mit einer kleinen Menge Säure beginnen und nach und nach so viel davon zusetzen, bis das Chlorür vollständig in den andern Körper umgewandelt ist, welcher von der Säure nicht mehr angegriffen wird.

Nach dem Auflösen dieses Produkts in Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man es in sehr reinen, gelblich gefärbten und glänzenden blättrigen Krystallen. Es stellt das salpetersaure Salz einer der Gros'schen Platinbase analogen Base dar. Die Gegenwart von Salpetersäure ist leicht nachzuweisen; beim Behandeln des Salzes mit concentrirter Schwefel-

säure und metallischem Kupfer entwickelt sich viel Stickoxydgas. Ein anderer Beweis für die Existenz der Salpetersäure liegt in der Möglichkeit, dieselbe durch andere Säuren zu ersetzen, durch Schwefelsäure, Salzsäure etc. Die Verbindungen jedoch, welche durch Substitution der Salpetersäure durch andere Säuren entstehen, enthalten noch Stickstoff, denn sie entwickeln beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge Ammoniak; Kalkmilch bringt dieselbe Wirkung hervor, jedoch viel schwächer. Daraus geht hervor, dass in der fraglichen Verbindung der Sticksoff in zwei verschiedenen Zuständen existirt.

Wird in eine Lösung dieses Salzes Schwefelwasserstoff geleitet, so erhält man nach einiger Zeit eine unbedeutende Fällung von Schwefel, welcher durch Spuren von Iridium gefärbt ist; doch kann man nach dieser Methode nicht die ganze Menge des Iridiums abscheiden.

Das Salz enthält Chlor; mischt man es mit kohlensaurem Natron und erhitzt dann bis zum Rothglühen, so findet man in dem Rückstande Chlornatrium und Iridiumoxydul. Beim Behandeln der Lösung des Salzes mit salpetersaurem Silber bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar und es bildet sich kein Chlorsilber. Nach dem Kochen wird sie jedoch trübe und grau und man erhält, wenn sie filtrirt wird, einige Spuren Chlorsilber. Die filtrirte klare Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit von Neuem und man erhält eine zweite geringe Fällung von Chlorsilber. Daraus geht deutlich hervor, dass dieses Salz Chlor enthält, das aber durch die gewöhnliche Reaction nicht erkannt werden kann.

Dieser Körper lässt sich nun betrachten als eine Verbindung von Salpetersäure mit einer aus Chlor, Stickstoff, Wasserstoff nnd Iridium zusammengesetzten Base. Alle Elemente sind so mit einander verbunden, dass ihre gewöhnlichen Reactionen maskirt sind.

Zur Bestimmung des Chlors wurde das Salz nach dem Trocknen mit kohlensaurem Natron gemischt und dann geglüht; der Rückstand wurde mit Wasser behandelt und filtrirt, wobei Iridiumoxydul auf dem Filter zurückblieb. In dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat wurde durch salpetersaures Silber das Chlor gefällt.

0,6652 Gr. Salz gaben 0,2850 Gr. Iridium und 0,4145 Gr. Chlorsilber.

0,4561 Gr. Salz geben 0,1954 Gr. Iridium und 0,2844 Gr. Chlorsilber.

0,6965 Gr. Salz, mit Bleioxyd und Kupferoxyd gemischt und nach der bei organischen Analysen allgemein gebräuchlichen Methode geglüht, gaben 0,1749 Gr. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Salzes:

			Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
1 Aeq.	Iridium	1233,20	42,87	42,85	42,85	42,76
1 „	Chlor	443,20	15,42	15,41	15,40	—
6 „	Wasserstoff	75,00	2,61	—	—	2,75
3 „	Stickstoff	525,00	18,25	—	—	—
6 „	Sauerstoff	600,00	20,85	—	—	—
		2876,40	100,00			

Für das salpetersaure Salz erhalten wir demnach die Formel $IrClN_2H_6O, NO_5$, und für die Basis $JrClN_2H_6O$. Diess sind die Formeln der Gros'schen Base und ihres salpetersauren Salzes, mit dem Unterschiede, dass sie ein anderes Metall enthalten.

Schwefelsaures Salz der Base ($IrClN_2H_6O$).

Beim Behandeln einer Lösung des salpetersauren Salzes dieser Base mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt es sich und man erhält beim Verdampfen das schwefelsaure Salz in feinen grünlichen Nadeln. Dasselbe ist in kaltem Wasser weniger löslich als in heissem, aus dem es ohne die geringste Veränderung herauskrystallisirt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,2951 Gr. Salz gaben 0,5911 Gr. Iridium, 0,8592 Gr. Chlorsilber und 0,6917 Gr. schwefelsauren Baryt.

1,0079 Gr. des nämlichen Salzes gaben 0,5462 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,6774 Gr. Chlorsilber.

1,4111 Gr. desselben Salzes gaben 0,3523 Gr. Wasser, eben so wie das salpetersaure Salz behandelt.

Diesen Zahlen entspricht die Formel

$$IrClN_2H_6O, SO_3.$$

			Berechnet.		Gefunden.	
				1.	2.	3.
1 Aeq.	Iridium	1233,20	54,65	45,64	—	—
1 „	Chlor	443,20	16,40	16,37	16,38	—
6 „	Wasserstoff	75,00	2,77	—	—	2,84
2 „	Stickstoff	350,00	12,45	—	—	—
1 „	Sauerstoff	100,00	4,22	—	—	—
1 „	Schwefelsäure	500,00	18,51	18,46	18,55	
		2701,40	100.00			

Ich habe mittelst Barytwasser die Basis in freiem Zustande zu erhalten versucht, bis jetzt aber noch keine genügenden Resultate erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Salz der Base ($IrClN_2H_6O$).

Wird das salpetersaure Salz in Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure behandelt, so erhält man eine Chlorwasserstoff-Verbindung, die sich als violetter Niederschlag ausscheidet, der in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen sehr löslich ist. Nach dem Erkalten krystallisirt sie in regulären violetten Prismen.

Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber sofort Chlorsilber. Werden die violetten Krystalle mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so entwickelt sich Ammoniak und der Rückstand enthält Chlornatrium und Iridiumoxydul.

Durch die Analyse wurden gefunden:

			Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Iridium	1233,20	48,46	48,38
2 „	Chlor	886,40	34,86	34,87
2 „	Ammoniak	425,00	16,68	16,72
		2544,60	100,00	99,97

Das Chlorwasserstoffsalz unterscheidet sich von den vorhergehenden Salzen dadurch, dass es keinen Sauerstoff enthält. Doch findet man darin dieselbe Menge Wasserstoff und die doppelte Menge Chlor. Der Wasserstoff der Salzsäure und der Sauerstoff der Base haben sich somit zu Wasser verbunden, welches nicht in die Verbindung des Salzes eintritt und zwischen der Formel dieses Salzes ($IrClN_2H_6$, Cl) und den Formeln der vorhergehenden besteht derselbe Unterschied, wie zwischen einem Chlormetall und einem schwefelsauren oder salpetersauren Salze.

b) *Einwirkung der Schwefelsäure auf Iridiumchlorür-Ammoniak.* Beim Erhitzen des Iridiumchlorür-Ammoniaks mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter

Entwicklung von Chlorwasserstoff auf. Man erhält dann e gelbe Lösung, welche beim Verdampfen oder nach dem Erkal voluminöse gelb-orangefarbige Blätter giebt; diess ist das schw felsaure Salz einer neuen Base, welche kein Chlor enthält.

Diese Krystalle lösen sich eben so in kaltem als in heiss Wasser auf. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen entwick sie Ammoniak, der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Nat und Iridiumoxydul, enthält aber kein Chlor. Nach dieser I thode erhielt ich folgende Resultate:

0,5751 Gr. Substanz gaben 0,3491 Gr. Iridium, 0,4103 schwefelsauren Baryt und 0,7732 Gr. Platinsalmiak.

0,6255 Gr. desselben Salzes gaben 0,3782 Gr. Iridi 0,4453 Gr. schwefelsauren Baryt, 0,8518 Gr. Platinsalmiak.

			Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
1 Aeq.	Iridium	1233,20	60,57	60,65	60,43
1 „	Ammoniak	212,50	10,43	10,25	10,39
1 „	Schwefelsäure	500,00	24,52	24.51	24,45
1 „	Sauerstoff	100,00	4,48	—	—
		2035,70	100,00		

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$IrONH_3, SO_3.$$

Die Schwefelsäure ist demnach in diesem Salze mit ei neuen Base von der Formel ($IrONH_3$) verbunden. Diese Ba lässt sich betrachten als Ammoniumoxyd, in welchem 1 A Wasserstoff durch 1 Aeq. Iridium ersetzt ist.

Einwirkung des Ammoniaks auf Iridiumchlorür - Ammoni

Wird Iridiumchlorür - Ammoniak in der Wärme in ein Glaskolben mit überschüssigem Ammoniak behandelt, ind man das sich Verflüchtigende immer wieder ersetzt, so löst sich auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich zunäc gelbes Iridiumchlorür-Ammoniak unverändert ab, später a bildet sich auch eine andere weissliche Substanz, welche der ersten Verbindung gemischt ist. Erhitzt man das Geme der beiden Substanzen von Neuem einige Stunden lang überschüssigem Ammoniak, so löst es sich wieder auf und b Erkalten der Lösung scheiden sich zuerst wieder Iridiumchlor Ammoniak, später aber der weissliche Körper, jedoch in gr serer Menge aus. Bei Wiederholung desselben Verfahrens z

h immer eine Verminderung des gelben Niederschlags und im gentheil Vermehrung des weisslichen Körpers, so dass man ch hinreichend langer Einwirkung des Ammoniaks die ganze be Substanz, also das Iridiumchlorür-Ammoniak in die weisse rbindung umwandeln kann.

Dieser neue Körper krystallisirt sehr schwierig, ist unlöslich kaltem Wasser und zersetzt sich in siedendem Wasser; durch haltendes Kochen verwandelt er sich wieder in die gelbe Verıdung und die Lösung nimmt alkalische Reaction an. Dieselbe action tritt ein, wenn man die weissliche Substanz gelind erzt; es entwickelt sich dabei reines Ammoniak und es bleibt ı gelber Rückstand. Wird sie mit kohlensaurem Natron ge-ngt der Rothglühhitze ausgesetzt, so enthält der Rückstand ılornatrium und Iridiumoxydul. Der Körper enthält somit Chlor.

Bei der Analyse wurden erhalten aus

0,2753 Gr. Substanz, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, 1579 Gr. Iridium, 0,2285 Gr. Chlorsilber, 0,7585 Gr. Platinılmiak.

Aus diesen Resultaten lässt sich die Formel ableiten:

$$IrClN_2H_6.$$

			Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
1 Aeq.	Iridium	1233,20	58,68	57,13	58,24
1 „	Chlor	443,20	20,09	20,53	20,71
2 „	Ammoniak	425,00	20,23	20,95	20,51
		2101,40	100,00	98,61	99,48

Die Verbindung, welche man als doppelt-ammoniakalisches idiumchlorür betrachten kann, entwickelt nicht wie die gewöhnhen Ammoniaksalze mit Alkalien Ammoniak; in der Kälte entckelt sich eine Spur Ammoniak, beim Kochen eine nur sehr ringe Menge.

nwirkung der Schwefelsäure auf doppelt-ammoniakalisches Iridiumchlorür-Ammoniak.

Die Schwefelsäure verhält sich gegen diese Verbindung und gen Iridiumchlorür-Ammoniak auf gleiche Weise. Behandelt n die erstere mit mässig concentrirter Schwefelsäure, so zerzt sie sich mit Entwickelung von Chlorwasserstoff und man ıält ein Salz einer neuen Base in rhombischen Prismen. ennt man sie von der Mutterlauge und löst sie in Wasser

auf, so erhält man nach einigen Krystallisationen vollkommen chlorfreie Krystalle.

Diess Salz ist löslich in heissem Wasser, viel weniger löslich in kaltem und fast unlöslich in gewöhnlichem Alkohol. Erhitzt man es auf einem Platinblech, so brennt es heftig ab. Man muss es daher zur quantitativen Bestimmung mit einer ziemlich grossen Menge kohlensaurem Natron mischen, wenn man Verlust an Iridium und Schwefelsäure vermeiden will.

0,4251 Gr. Salz gaben 0,2323 Gr. Iridium, 0,2736 Gr. schwefelsauren Baryt und 1,0364 Gr. Platinsalmiak.

0,7763 Gr. gaben 0,4248 Gr. Iridium, 0,5008 Gr. schwefelsauren Baryt. Diess beträgt auf Hundert:

		Ber.		Gef.
1 Aeq. Iridium	1233,20	54,67	54.65	54,75
2 „ Ammoniak	425,00	18,76	18,74	—
1 „ Schwefelsäure	500,00	22,14	22,11	22,17
1 „ Sauerstoff	100,00	—	—	—
	2258,20			

Die Formel ist $IrON_2H_6, SO_3$.

Durch Behandlung einer Lösung des Salzes mit salpetersaurem Baryt erhält man schwefelsauren Baryt und das salpetersaure Salz der neuen Base, welches eine gelbe Lösung bildet. Beim Abdampfen der filtrirten Lösung erhält man schön gelblich gefärbte Nadeln, die nach der Formel zusammengesetzt sind ($IrON_2H_6, NO_5$).

Das nämliche Salz kann man durch direkte Behandlung des doppelt-ammoniakalischen Iridiumchlorür mit Salpetersäure erhalten. Wird das Gemenge erhitzt, so wird ersteres angegriffen und sehr bald sieht man kleine gelbliche Nadeln sich bilden, die mit Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser krystallisirt dem nach ersterer Methode dargestellten vollkommen gleich sind.

Das salpetersaure Salz löst sich in kaltem Wasser eben so leicht, als in heissem, und ist in gewöhnlichem Alkohol fast unlöslich; in der Wärme schmilzt es und brennt heftig ab.

X.

Ueber den Sismondin, Chloritoid und Masonit, und über die Mischung dieser und ähnlicher Silikate (Disterrit, Xanthophyllit, Clintonit, Chlorit, Ripidolith) aus dem Gesichtspunkte der Polymerie betrachtet.

Von

Prof. Dr. *v. Kobell.*

(Aus d. gel. Anzeigen d. k. bayr. Akademie zu München.)

Der Sismondin kommt in derben, gebogen-blättrigen Massen in Chloritschiefer eingewachsen vor. Der Fundort ist St. Marcel in Piemont. Er ist von schwärzlichgrüner Farbe, spec. Gew. = 3,5, die Härte zwischen Apatit und Orthoklas. Vor dem Löthrohr ist er sehr schwer schmelzbar, über 5 meiner Skale, zu einem schwärzlichen Glase. Nach heftigem Glühen wirkt er schwach auf eine feine Magnetnadel.

In Borax ist er schwer auflöslich zu einem von Eisen gefärbten Glase. Im Kolben giebt er etwas Wasser.

Von Salzsäure wird er nicht angegriffen, dagegen von Schwefelsäure bei längerem Kochen, obwohl nicht ganz leicht, zersetzt.

Es standen mir sehr reine chloritfreie grossblättrige Stücke zur Analyse zu Gebote. Ich zersetzte das Mineral durch Aufschliessen mit Kali und auch durch Schwefelsäure.

Die Talkerde wurde von der Thonerde und dem Eisenoxyd durch Neutralisiren der salzsauren Auflösung mit doppelt-kohlensaurem Natron getrennt.

Das Ausglühen geschah vor dem Gebläse.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.
Kieselerde	25,75	13,37
Thonerde	37,50	17,51
Eisenoxydul	21,00	4.66
Talkerde	6,20	2,43
Wasser	7,80	6,93
Unzersetzt	0,50	
	98,75	

Wenn man Scheerer's Polymerie an diesem Silicat prüft, so erhält man eine ziemlich passende Formel.

Wenn nämlich $3\dot{H} = 1\dot{Mg}$ und $3\dddot{Al} = 2\dddot{Si}$, so ergiebt sich

$$(\dot{R})\dddot{Al} + (\dot{R})\begin{Bmatrix}\dddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{Bmatrix}$$

Die Differenz im Sauerstoff der Kieselerde ist übrigens + 1,5.

Meine Analyse weicht merklich von der ab, welche Delesse zuerst angestellt hat. Er fand:

Kieselerde	24,1
Thonerde	43,2
Eisenoxydul	23,8
Wasser	7,6
	98,7

Die Aehnlichkeit des Chloritoids vom Ural mit dem Sismondin bestimmte mich, auch mit ihm eine Analyse vorzunehmen, obwohl er mehrmals analysirt worden ist.

Die bisherigen Analysen von Bonsdorff 1., Erdmann 2. und 3., Gerathewohl 4. und Smith 5. gaben:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde	27,48	24,90	24,063	24,40	23,75
Thonerde	35,57	46,20	43,833	45,17	39,84
Eisenoxydul	27,05	28,89	31,204	30,29	27,62
Talkerde	4,29	—	—	—	0,58
Manganoxydul	0,30	—	—	—	0,52
Wasser	6,95	—	—	—	6,85
	101,64	99,99	100	99,86	0,64 $\dot{Ca}$
					0,30 $\dot{Ka}$ $\dot{Na}$
					100,40

Meine Analyse gab:

		Sauerstoff.
Kieselerde	23,01	11,94
Thonerde	40,26	18,82
Eisenoxydul	27,40	6,08
Talkerde	3,97	1,56
Wasser	6,34	5,63
	100,98	

Ich habe nicht finden können, dass das Wasser bei 100° fortgehe, es entweicht für diese Temperatur kaum $\frac{1}{2}$ p. C., und es muss Gebläsefeuer angewendet werden, um alles Wasser auszutreiben. Die Probe wurde von dem beibrechenden Eisenocker mit Salzsäure gehörig gereinigt. Von Schwefelsäure wird das Mineral vollkommen zersetzt.

Wenn man auf diese Analyse die Scheerer'sche Theorie anwendet, so erhält man ebenfalls

$$(\dot{R})\dddot{Al} + (\dot{R})\left\{\begin{matrix}\dddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\}$$

Die Differenz im Sauerstoff der Kieselerde ist + 0,74.

Der Masonit Jackson's, welcher sich chemisch ganz ähnlich verhält, steht auch in der Mischung sehr nahe. Die Analyse von Withney gab:

		Sauerstoff.
Kieselerde	28,27	14,68
Thonerde	32,16	14,04
Eisenoxydul	33,72	7,48
Talkerde	0,13	0,05
Wasser	5,00	4,44
	99,28	

Mit Scheerer's Theorie giebt er

$$(\dot{R})\dddot{Al} + (\dot{R})\left\{\begin{matrix}\dddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\}$$

Differenz im Sauerstoff der Kieselerde = + 1,54.

Withney hält ihn ebenfalls als zum Chloritoid gehörig.

Sismondin, Chloritoid und Masonit sind also nicht wesentlich verschieden und können zu einer Species gezählt werden, da die Quantitäts-Differenzen der isomorphen Basen nicht erheblich sind. Die Species mag billigerweise den älteren Namen Chloritoid führen.

Zur Gruppe dieser Silicate, in welchen die Thonerde wenigstens theilweise als electronegativ anzusehen ist, gehören noch der Disterrit, Xanthophyllit, Clintonit (mit dem Holmit oder Holmesit Thomson's und dem Seybertit Clemson's) und der Chlorit und Ripidolith.

Ich habe ihre Mischungen analog berechnet wie die vorhergehenden.

Der Disterrit enthält nach meiner Analyse

		Sauerstoff.
Kieselerde	30,00	10,40
Thonerde	43,22	20,23
Eisenoxyd	3,60	1,08
Talkerde	25,01	9,70
Kalkerde	4.00	1,14
Kali	0,57	0,10
Wasser	3,60	3,19
	100,00	

[illegible] Formel [illegible] [illegible] — [illegible] [illegible] Sauer-stoff [illegible] = — [illegible]

[illegible]

		[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] =	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]		
	[illegible]			

[illegible] die Formel

[illegible]

[illegible] — [illegible]

[illegible] folgender Zusammensetzung:

		[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	10.70	[illegible]
Wasser	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	

[illegible] genau die Formel

[illegible]

[illegible] 3 Atome Thonerde für 2 At. Kie-selerde [illegible] anzuwenden, dass die fehlende [illegible] der Kieselerde nach diesem [illegible] wird. Die Differenz im Sauerstoff von (R) [illegible] 0,12.

Um die vorhergehende Betrachtungsweise auch auf den Chlorit und Ripidolith anzuwenden, welche Rammelsberg durch die seltsame Annahme unter einen Hut gebracht hat, dass darin 2 Atome Kieselerde für 3 Atome Thonerde, aber auch 1 Atom Kieselerde für 1 Atom Thonerde eintreten könne, habe ich die vorhandenen Analysen neuerdings berechnet.

Für den Chlorit ist das Mittel aus den Analysen von Varrentrapp und Brüel, Marignac und den meinigen folgendes:

Chlorit vom Zillerthal (Mittel aus m. Anal.)

		Sauerstoff.
Kieselerde	26,91	13,97
Thonerde	21,25	9,91
Talkerde	23,86	9,37
Eisenoxydul	15,11	3,35
Wasser	12,00	10,66
	99,13	

Die Formel wird $(\dot{R}_3)\ddot{Al} + (\dot{R}_3)(\dddot{Si}_3)$. Differenz im Sauerstoff der Kieselerde — 1,12.

Chlorit von Rauris, St. Gotthard und Dauphiné. (Mittel d. A. von Marignac, Varrentrapp und mir.)

		Sauerstoff.
Kieselerde	26,48	13,75
Thonerde	18,51	8,65
Talkerde	15,67	6,15
Eisenoxydul	25,18	5,58
Wasser	10,61	9,43
	96,45	

Die Formel wird wie die vorige Differenz im Sauerstoff der Kieselerde — 0,31.

Ripidolith. (Mittel der Anal. v. mir, Varrentrapp und Brüel).

		Sauerstoff.	
Kieselerde	31,38	16,29	
Thonerde	16,81	7,85	
Talkerde	33,22	13,05	
Eisenoxydul	5,05	1,12	($\overline{\mathrm{F}}$, 1,68)
Wasser	12,40	11,02	
	98,86		

Die Formel wird wie bei den Chloriten allgemein $(\dot{R}_3)(\ddot{\overline{Al}}) + (\dot{R}_3)(\dddot{Si}_2)$, wenn nach Marignac's Angaben das Eisen als Oxyd angenommen wird. Die Differenz im Sauerstoff der Kieselerde = + 0,35.

Diese Species erhalten in dieser Weise einen gemeinschaftlichen Ausdruck und bilden wie die Granaten, Epidote etc. eine eigenthümliche Formation (Genus). Dabei zeigt sich der Ripidolith (mit dem Pennin und Leuchtenbergit) als die talkreichste Species, der Chlorit von Rauris als die eisenreichste und der Chlorit vom Zillerthal als mehr in der Mitte stehend. Dem Chlorit von Rauris dürfte ein eigener Name zu geben sein.

Diese Berechnungen sprechen in so ferne zu Gunsten der Scheerer'schen Polymerie, als auf andere Weise die Formeln

mancherlei Schwierigkeiten darbieten, gleichwohl können sie die dagegen erhobenen Zweifel nicht beseitigen, so lange nicht aufgeklärt ist, in welchen Fällen eine Vertretung von $3\dot{\bar{H}}$ für $1\dot{M}g$ oder von $3\dddot{\bar{Al}}$ für $2\dddot{Si}$, und in welchen das Umgekehrte anzunehmen ist, dass nämlich auf $1\dot{M}g$ für $3\dot{\bar{H}}$ und $2\dddot{Si}$ für $3\dddot{\bar{Al}}$ eintreten können, denn es wäre wohl nicht zu rechtfertigen, nur das Eine gelten lassen zu wollen.

XI.

Ueber den Pyromelin.

Von

Prof. *v. Kobell.*

(A. d. gel. Anzeigen d. Münchener Akademie.)

Dieses Mineral, ein Zersetzungsprodukt vielleicht von Nickelarsenikglanz, findet sich in erdigen Massen von blass berggrüner Farbe, als Ueberzug, krustenartig und schmale Klüfte ausfüllend, in einem quarzigen Gestein mit gediegen Wismuth, von einem Anbruch im Jahre 1825 auf der Friedensgrube bei Lichtenberg im Baireutischen.

Vor dem Löthrohr in der Pincette bläht es sich anfangs sehr stark unter wurmförmigen Krümmungen auf und färbt sich lichtgelb, dann an Volumen bei stärkerer Hitze allmählich abnehmend schmilzt es zu einer grauen metallischen Kugel, welche stark vom Magnet gezogen wird. Auf das Gelbwerden beim Erhitzen bezieht sich der Name *Pyromelin.* Im Kolben giebt es Wasser, welches sauer reagirt und einen Beschlag von arsenichter Säure.

Auf der Kohle mit Soda entwickelt sich etwas Arsenikrauch, man bekommt Hepar und kleine graue Metallkörner.

Dem Boraxglase ertheilt es in der äussern und innern Flamme eine bräunliche oder braunrothe Farbe. In Wasser ist es leicht auflöslich zu einer spangrünen Flüssigkeit.

Wird diese Auflösung mit etwas Salzsäure versetzt, so erhält man mit Schwefelwasserstoffgas ein Präcipitat von Schwefelarsenik.

Mit salzsaurem Baryt erhält man ein starkes Präcipitat von schwefelsaurem Baryt, mit Aetzammoniak in Ueberschuss eine kornblaue Flüssigkeit und etwas weisses Präcipitat.

Ich überzeugte mich, dass das Mineral wesentlich aus *wasserhaltigem schwefelsaurem Nickeloxyd* bestehe, gemengt mit etwas *arsenichter Säure.* Zu einer vollständigen Analyse war das Mineral nicht ausreichend.

XII.
Darstellung zur Fabrikation von Gusseisen bestimmter Coaks.

Von

Calvert.

(*Compt. rend. XXXV*, 433.)

Gewöhnlich stammt der Schwefel, wenn er mit in das Eisen übergegangen ist, aus dem angewendeten Brennmaterial, seltener aus dem Erz. Um nun die im Erz, vorzugsweise aber im Brennmaterial enthaltenen Sulfurete zu zersetzen, bediene ich mich des Chlornatriums, das in bestimmter Weise und in genügender Menge angewendet, den Zweck erfüllt, vermöge der folgenden Reactionen.

Zweifach Schwefeleisen verwandelt sich in der Hitze in einfach Schwefeleisen, welches in Berührung mit Chlornatrium neben andern Produkten auch Eisenchlorür bildet, und dieses zersetzt sich bei hoher Temperatur und Gegenwart von Wasserdampf in Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure. Schwefel und Natrium gehen in die Hohofenschlacken, so dass kein Schwefel an Eisen gebunden bleibt. Dieses Verfahren, welches ich bereits in drei Hütten, in zweien in Schottland und in einer in Wales im Grossen angewendet habe, lieferte mir sehr befriedigende Resultate.

In dem mittelst dieses Verfahrens dargestellten Eisen verschwinden die Krystalle, welche seine Zähigkeit vermindern, es erhält statt dessen eine langfasrige Structur von grosser Zähigkeit. Ich habe bis jetzt das Verhältniss der Zähigkeit zwischen

dem gereinigten und demselben nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten Eisen noch nicht bestimmen können; doch habe ich die Widerstandsfähigkeit dieser zwei Eisensorten im Zustande des Roheisens untersucht. Zur Bestimmung wendete ich vollkommen gleiche Stäbe von 1 Quadratzoll Dicke und 5 Fuss Länge an; diese wurden auf zwei 4 Fuss 6 Zoll engl. von einander entfernte Träger gelegt und in ihrer Mitte mittelst einer Schraubenpresse einem steigenden Druck ausgesetzt, bis sie brachen.

Gewicht in engl. Pfunden, bei welchem das nicht gereinigte Gusseisen,	das gereinigte Gusseisen sprang.
487	556
456	525
487	544
470	562
	569
	544

Bei der Analyse derselben Eisensorten ergab sich für das nicht gereinigte Eisen ein Schwefelgehalt von 0,006, bei dem gereinigten dagegen nur von 0,001, wonach also durch Zusatz von Kochsalz 0,005 des Schwefels entfernt worden waren.

Dasselbe Verfahren ist bereits an einer grossen Eisenbahnlinie in England bei der Fabrikation von Coaks angewendet; es hat sich gezeigt, dass während der Verbrennung dieser Coaks der Schwefel keineswegs in Freiheit gesetzt wird, sondern in der Asche zurückbleibt und in Folge dessen, weder auf die kupfernen Feuerbüchsen noch auf die Messingröhren einwirken kann.

In Manchester hat die Anwendung der so dargestellten Coaks sehr gute Resultate beim Umschmelzen des Gusseisens im Cupelofen gegeben. Gusseisen von derselben Qualität in dem nämlichen Ofen mit gereinigten Coaks geschmolzen, zeigte sich gereinigt und hatte eine grössere Zähigkeit erlangt, wie die folgenden Zahlen beweisen.

Stäbe von Gusseisen, 1 Q.-Z. dick und 4′ 6″ lang *mit gewöhnlichen Coaks* dargestellt 514 Pfd.

Stäbe von Gusseisen, 1 Q.-Z. dick und 4′ 6″ lang *mit gereinigten Coaks* dargestellt 528 Pfd.

XIII.

Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls zur Desinfection des Düngers und über die Löslichkeit der Eisenphosphate.

Von

Isidore Pierre.

(*Ann. de chim. et de phys. XXXVI*, 70, *Sept.* 1852.)

Die seit ungefähr fünfzehn Jahren gebräuchliche und erfolgreiche Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls zur Desinfection des Düngers beruht auf der Eigenschaft desselben, das Ammoniak, das kohlensaure und Schwefelwasserstoff-Ammoniak augenblicklich in schwefelsaures Salz zu verwandeln, wodurch also die flüchtigen und unangenehm riechenden Ammoniaksalze durch ein andres vollkommen geruchloses und wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiges Salz ersetzt werden. Gegen diesen für die Agricultur und für die Gesundheit wichtigen Gebrauch hat man in neuerer Zeit eingewendet, dass das schwefelsaure Eisenoxydul auf die im Dünger enthaltenen Phosphate einwirke. So bemerkte Calloud in den *Ann. agronomiques* (II, 392, Oct. 1852), dass es die Wirkung der in den Flüssigkeiten der Düngerstätten enthaltenen phosphorsauren Alkalien aufhebe, indem sich diese in phosphorsaure Eisenoxyde umwandeln und somit in Wasser, Kohlensäure und Essigsäure unlöslich, folglich auch für die Pflanzen nicht assimilirbar würden. Dieser Bemerkung fügt Calloud noch hinzu, dass von ihm angestellte Versuche über die Wahrheit dieser Behauptung keinen Zweifel übrig lassen.

Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlasste mich, Versuche darüber anzustellen, und die Richtigkeit dieser Angaben zu prüfen; im Folgenden finden sich die erlangten Resultate.

Ich habe nicht nöthig, an das in Wässern der Erdoberfläche einigemal beobachtete gleichzeitige Vorkommen von Phosphorsäure und Eisenoxyd zu erinnern, welches unerklärlich wäre,

wenn die phosphorsauren Salze des Eisens in dem Grade unlöslich wären, als in der citirten Stelle behauptet wird.

Die Flüssigkeiten, welche den löslichen Stoffen der Dünger gewöhnlich als Lösungsmittel dienen, enthalten unter andern Substanzen Kohlensäure, Essigsäure, essigsaure Salze und alkalische Sulfüre. Ich habe versucht, das Verhalten der phosphorsauren Eisenoxyde bei Anwesenheit dieser Substanzen kennen zu lernen.

Die Versuche begann ich mit dem phosphorsauren Eisenoxydul, welches sich zuerst und am reichlichsten bilden muss, wenigstens im Anfange der Desinfection des Düngers durch das gewöhnliche schwefelsaure Eisenoxydul. Ich bereitete mir zwei titrirte Lösungen von oxydfreiem schwefelsauren Eisenoxydul und von phosphorsaurem Natron, beide in destillirtem Wasser gelöst, wovon die erstere in einem Grm. 0,00525 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, die zweite in einem Grm. 0,050 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron enthielt.

Diese zwei titrirten Flüssigkeiten wurden nun zu folgenden Versuchen angewendet:

1. Versuch. In einem Glasballon wurden allmählich gemischt:

50 Grm. der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls,
200 „ Wasser, welches ungefähr $1^1/_2$ Vol. Kohlensäure gelöst enthielt,
60 „ der titrirten Lösung von phosphorsaurem Natron.

Die letztere Lösung wurde mittelst einer Bürette nach und nach in die Mischung der beiden andern gegossen, während die Flüssigkeit mässig umherbewegt wurde.

Die Trübung, welche das Phosphat anfangs veranlasste, verschwand schnell und die Flüssigkeit wurde fast so durchsichtig wie Wasser; durch Kochen jedoch bildete sich, nach Entwicklung der Kohlensäure, ein reichlicher Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul. Berechnet man die Menge des letzteren, so findet man, dass er 0,29297 Grm. beträgt und dass er demnach sich in 0,000945 des Gewichts der mit Kohlensäure angesäuerten Flüssigkeit lösen muss; beinahe 1 Grm. auf ein Liter.

2. Versuch. Titrirte Lösung v. schwefels. Eisenoxydul 75 Grm.
Kohlensaures Wasser 415 „
Titrirte Lösung d. phosphors. Natrons 50 „

Die 0,43946 Grm. phosphorsauren Eisenoxyduls, welche sich ilden konnten, waren vollständig gelöst.

Dieser Versuch ergiebt für das Phosphat die Löslichkeit ,0008, d. h. also ebenfalls nahezu 1 Grm. auf ein Liter.

Um mich zu überzeugen, ob ein wenig Essigsäure die Löslichkeit vermehre, verminderte ich das Verhältniss derselben, ndem ich das des schwefelsauren Eisenoxyduls steigerte. Es genügt, von diesen Versuchen einige anzuführen.

3. Versuch. 100 Grm. titrirte Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls,
5 „ Essigsäure, wie sie im Handel vorkommt,
200 „ kohlensaures Wasser,
25 „ titrirte Lösung des phosphors. Natrons.

Die Flüssigkeit zeigte nach leichtem Schütteln nicht die geingste Trübung.

Phosphorsaures Eisenoxydul, dem schwefelsauren entsprechend, 0,57854 Grm. Löslichkeitsverhältniss 0,00175, d. h. 1,75 r. auf ein Liter.

4. Versuch. Die Menge der Essigsäure wurde, ohne das erhältniss der übrigen Substanzen zu ändern, auf die Hälfte educirt, 2,5 Gr.; der entstandene Niederschlag schien längere eit beständig zu sein, doch wurde die Lösung noch vollkommen lar. Es hatten sich somit 0,57854 Grm. phosphors. Eisenoxydul 327,5 Gr. der Flüssigkeit gelöst, 1,77 Grm. auf ein Liter.

5. Versuch. Als die Menge der Essigsäure auf $1^1/_2$ Grm., nter Beibehaltung des nämlichen Verhältnisses der andern Substanzen, vermindert wurde, löste sich der Niederschlag vollständig ieder auf. Das Löslichkeitsverhältniss war hier also 1,77 Gr. uf ein Liter.

6. Versuch. Bei Verminderung der Essigsäure auf 0,75 rm. wurde der Niederschlag noch, wiewohl langsamer, gelöst.

Ich hielt es nicht für nöthig, die Versuche weiter auszuehnen; aber diese Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyduls dem Verhältniss von mindestens 1,78 Gr. in einem Liter Flüsgkeit, welche wenigstens $^1/_{500}$ ihres Gewichts käuflicher Essigure und ungefähr ein ihr gleiches Volum Kohlensäure enthält, t entscheidend.

Statt Essigsäure wendete ich noch eine kleine Menge einer oncentrirten Lösung von neutralem essigsauren Ammoniak an.

7. Versuch. 50 Grm. titrirte Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls.
200 „ kohlensaures Wasser,
25 „ neutrales essigsaures Ammoniak,
25 „ titrirte Lösung von phosphors. Natron.

Die anfangs kaum trübe Lösung trübte sich ziemlich rasch in Berührung mit der Luft bei lebhaftem Umschütteln.

8. Versuch. Die Mischungsverhältnisse waren wie die im vorigen Versuche, doch wurden nur 40 Grm. der schwefelsauren Eisenoxydullösung angewendet. Das Gemenge blieb fast ganz durchsichtig, aber Zusatz von einem oder zwei Tropfen Ammoniak bewirkte augenblicklich einen reichlichen Niederschlag.

9. Versuch. Wurden nur 30 Grm. der Eisenoxydullösung mit derselben Menge der genannten Substanzen gemischt, so entstand eine klare Flüssigkeit, die sich allmählich trübte und bei Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasser noch schneller einen ziemlich bedeutenden Niederschlag absetzte.

Das Lösungsverhältniss des phosphorsauren Eisenoxyduls war in diesem Versuche 0,6 Grm. auf ein Liter.

Nachdem ich mich so überzeugt hatte, dass das phosphorsaure Eisenoxydul sich löst in dem ungefähr 1000fachen Gewicht Wasser, das unter gewöhnlichem Druck mit Kohlensäure gesättigt ist, in dem 560fachen seines Gewichts von demselben Wasser, das mindestens $^1/_{500}$ käufliche Essigsäure enthält, und in dem beinahe 1666fachen desselben Wassers, das aber $^1/_{11}$ seines Gewichts einer concentrirten Lösung von neutralem essigsaurem Ammoniak enthält, untersuchte ich die Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Eisenoxyds in Wasser und vorzüglich in kohlensaurem Wasser.

10. Versuch. 10 Grm. titrirte Lösung von phosphors. Natron,
50 „ Chlorwasser,
940 „ kohlensaures Wasser.

In diese Mischung wurde allmählich 2,5 Grm. titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gegossen und hierauf das Gefäss, worin sich das Gemenge befand, gut verschlossen; dem Anschein nach war keine Trübung vorhanden, obgleich die Menge des phosphorsauren Eisenoxyduls mehr als 0,04 Grm. betrug und ein geringeres Verhältniss desselben einen ziemlich reichlichen und voluminösen Niederschlag bewirken kann.

Das mit Kohlensäure angesäuerte Wasser vermochte also mehr als $^1/_{25000}$ seines Gewichts phosphorsaures Oxyd zu lösen.

11. Versuch. Bei Verdoppelung der Menge des Chlors und der titrirten Eisenvitriollösung wurde das nämliche Resultat erlangt, wornach man schliessen darf, dass sich das phosphorsaure Eisenoxyd in dem ungefähr 12500fachen seines Gewichts Wasser, das ein gleiches Volumen Kohlensäure enthält, löst.

Nimmt man nun auch die Bildung von phosphorsaurem Eisenoxydul und selbst von phosphorsaurem Eisenoxyd an, so folgt daraus noch keineswegs, dass die Wirkung der phosphorsauren Alkalien des Düngers annullirt ist, indem sich die genannten Verbindungen bilden, da diese nicht wirklich unlöslich sind in den Flüssigkeiten, mit denen sie gewöhnlich in den Wurzeln der Pflanzen zusammen vorkommen.

Zur genaueren Erörterung des Gegenstandes ist zunächst die Frage zu beantworten: vermag das phosphorsaure Eisenoxyd, wenn wir einmal annehmen, dass die gesammte Menge der phosphorsauren Salze des Düngers in diese Verbindung übergeführt wird, der so kräftigen reducirenden Einwirkung der in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen des Düngers zu widerstehen?

Man weiss schon seit langer Zeit, dass durch diese letztern die schwefelsauren Salze ziemlich rasch zu Sulfüren reducirt werden; der Geruch nach faulen Eiern, welchen gewöhnlich die Dünger entwickeln, besonders wenn sie mit Gyps gemengt sind, hat keinen andern Ursprung.

Das phosphorsaure Eisenoxyd ist demnach ausser dem reducirenden Einflusse der organischen Substanzen auch dem der Sulfüre der Alkalien oder löslichen alkalischen Erden, welche man in allen feuchten Düngern findet, ausgesetzt. Wenn man aber nicht geglühtes phosphorsaures Eisenoxyd in Gegenwart von Wasser mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder jedem andern alkalischen Sulfür zusammenreibt, so nimmt die Mischung sofort eine schwarze Farbe an, welche keinen Zweifel über die Art und die Energie der Einwirkung der Schwefelalkalien auf die Phosphate übrig lässt. Es bildet sich Schwefeleisen und lösliches phosphorsaures Alkali. Ist das phosphorsaure Eisenoxyd

fein zertheilt und das Schwefelalkali in hinreichender Quantität vorhanden, so geschieht diese doppelte Umbildung sehr schnell.

Behandelt man Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist und sehr fein zertheiltes phosphorsaures Eisenoxyd enthält, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wird in Folge einer geringen Oxydation etwas phosphorsaures Eisenoxyd wieder gebildet, das in der sauren Flüssigkeit gelöst ist; es erzeugt sich aber fast immer zugleich eine beträchtliche Menge phosphorsaures Ammoniak, welches man in der Lösung wiederfindet. Leitet man endlich Schwefelwasserstoff in Wasser, das mit Essigsäure sauer gemacht ist und fein zertheiltes phosphorsaures Eisenoxyd suspendirt enthält, so wird dieses zu phosphorsaurem Eisenoxydul reducirt, welches sich in der überstehenden Flüssigkeit löst.

Diese Versuche zusammengenommen zeigen, dass die Umwandlung der phosphorsauren Salze des Düngers, wenn man die Möglichkeit, dass sie sich bei Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls in phosphorsaure Oxyde verwandeln, zugiebt, kein Hinderniss zur Assimilation der Phosphorsäure für die Feldfrüchte ist. Das Wasser, welches, indem es das Ackerland der Erdoberfläche durchdringt, bis zu den Wurzeln gelangt, ist mehr oder weniger mit Kohlensäure beladen, welche durch Zersetzung der mit dem Boden vermischten organischen Substanzen entsteht. Enthält dieses Wasser sein gleiches Volumen Kohlensäure und hat die Wasserschicht, welche in den Boden eindringt, eine Dicke von 50 Centim., so würde dasselbe also in jeder Hectare Ackerland 400 Kilogrm. phosphorsaures Eisenoxyd enthalten können; verminderte sich das Verhältniss der gelösten Kohlensäure, oder würde aus einer andern Ursache die Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds auf $^1/_{50000}$ des Gewichts vom lösenden Wasser reducirt, so würde es immer noch 100 Kilogrm. der Phosphate mit sich führen.

Diese Menge phosphorsauren Salzes enthält mehr Phosphorsäure, als man in den an phosphorsauren Salzen reichsten Ernten findet.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieses Lösungsmittel nicht das einzige, vielleicht nicht einmal das wichtigste ist, dessen sich die Natur bedient, um die phosphorsauren Salze des Eisens, welche sich im Boden finden, in den löslichen Zu-

ınd überzuführen. Sie können sich in Berührung mit lösben, im Dünger enthaltenen Sulfüren durch doppelte Zertzung in sehr lösliche phosphorsaure Alkalien umwandeln.

XIV.
Notizen.

) *Darstellung des Magnesiums auf elektrolytischem Wege.*

Am leichtesten lässt sich Magnesium nach Bunsen (Ann. Chem. u. Pharm. LXXXII, 137) aus dem geschmolzenen hlormagnesium mittelst einer Kohlenzinkbatterie darstellen. bewerkstelligte diess so: das nach der Liebig'schen Vorhrift mit besonderer Sorgfalt dargestellte wasserfreie Chloragnesium wurde geschmolzen in einen Porzellantiegel eingeagen, der inwendig ein Diaphragma aus Porzellan enthielt und nen doppelt durchbohrten Deckel trug, durch dessen Löcher ohlenstücke als Pole gingen, von denen der negative sägeförmig ngeschnitten war, um die sich reducirenden Kügelchen von agnesium aufzufangen und gegen des Aufsteigen an die Oberche zu schützen.

Das gewonnene Magnesium ist bald schwach krystallinisch rossblättrig, bald feinkörnig, selbst fadig, silberweiss glänzend is bläulichgrau matt. Härte nahe der des Kalkspaths. Schmilzt ei Rothgluth. An trockner Luft behält es seinen Glanz, an uchter überzieht es sich mit Magnesiahydrat. Geglüht an der uft verbrennt es mit intensiv blendend weissem Licht zu Magsia, im Sauerstoff mit ungewöhnlicher Intensität. Reines Wsser rd nur langsam, säurehaltiges schnell durch Magnesium zersetzt. ıf Salzsäure geworfen entzündet es sich auf Augenblicke. Durch n Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ird es nicht angegriffen. In Chlor und Bromgas zeigt es, vorher wärmt, Feuererscheinung, in Schwefel und Joddampf noch bhafter. Das spec. Gewicht, ermittelt in Steinöl, welches lange eit mit Kalium in Berührung gewesen war, beträgt bei + 5° C. 1,743. Daraus berechnet sich das Atomvolum zu 86, also doppelt so gross, als das des Nickels.

Das Metall lässt sich leicht feilen, bohren, sägen und plattschlagen, hat aber kaum grössere Dehnbarkeit als Zink bei gewöhnlicher Temperatur. Das durch Kalium reducirte Magnesium ist dehnbarer, weil es von ersterem Metall immer kleine Mengen enthält, während das durch Elektrolyse erhaltene Magnesium meist durch geringe Mengen Aluminium und Silicium verunreinigt ist.

Barium, Strontium und Calcium liessen sich aus ihren Chlorverbindungen nicht auf analoge Weise darstellen.

---

2) Metallreductionen durch Phosphor und Schwefel

bewirkte Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 145), indem er Stangen von Phosphor oder Schwefel mit einem Streifen desjenigen Metalls, dessen Salz reducirt werden sollte, umwikkelte und in eine Lösung des Salzes eintauchte. So gelang die Reduction des Silbers in der Form einer glänzenden Decke krystallinischen Metalls, die des Bleies ebenfalls als krystallisirte Masse. Eine in Kupferoxyd eingedrückte Stange Phosphor umgab sich mit einer Kapsel von deutlich krystallinischem Kupfer und eine Stange Schwefel, mit Kupferdraht umwunden, bedeckte sich in einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol mit einer losen krystallinischen Decke von indigfarbenem Kupfersulfuret, während der Kupferdraht sich löste.

---

3) Die Hefe

aus Thomson's Bäckerei bei Glasgow ist nach R. D. Thomson (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 372) in 100 Th. zusammengesetzt aus:

Wasser	95,035
Organische Substanz	4,549
Phosphors. Alkalien	0,144
„ Kalk	
„ Magnesia	0,253
Kohlens. Kalk	
Kieselerdeartige Substanz	0,019

---

4) *Meteoreisen*

n verschiedenen Fundorten hat Clark (Ann. d. Chem. u. harm. LXXXII, 367) untersucht und zusammengesetzt gefnden aus:

	1.	2.	3.	4.
Fe	93,225	90,153	89,752	80,594
Ni	0,236	6,553	8,897	17,104
Co		0,502	0,625	2,037
Mn	?	0,145	?	?
Mg	?	—	—	?
Ca	0,099	0,080	?	—
Sn		0,082	—	—
Si	0,501	—	—	?
S	0,543	0,482	—	—
P	?	?	—	—
Phosphormetalle	(unlösl.)	1,226	0,703	0,124
Graphit	4.765	—	—	—
	99,369	99,223	99,977	99,859

1. ist 1845 bei Hommoney Creek am Fuss des Pisgahrgs westlich von Asheville Buncombe County in Nordcarolina funden und von Shepard 1848 beschrieben.

2. bei Lenarto in der Nähe von Bartfeld in Ungarn 1814 funden.

3. Masse von Burlington in Otsego-County (New-York), 1844 rch Silliman, 1848 durch Shepard beschrieben, spec. ew. nach Clark = 7,728.

4. Masse bei Babb's Mühle, nördlich von Greenville enessee) gefunden, 1845 von Troost, 1848 von Shepard schrieben.

---

5) *Ueber künstliche Erzeugung krystallisirter Mineralien.*

Von N. S. Manross.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 348.)

1. *Schwerspath* wurde erhalten, indem 12 Grm. $\dot{K}\dddot{S}$ mit 2 Grm BaCl in einem Porzellantiegel, der in einem hessischen iegel stand, eine Stunde lang erhitzt wurden. Einige der Kryalle waren 2 Mm. lang und 1 Mm. dick, rhombische Prismen, Richtung der vertikalen Axe verlängert. M : M = 101° 43′. pec. Gew. = 4,179. Analyse bestätigte die Zusammensetzung a$\dddot{S}$.

2. *Cölestin* wurde durch Zusammenschmelzen von $\dot{K}\dddot{S}$ mit einem Ueberschuss von Sr Cl dargestellt. Prismen von 2—3 Mm. Länge. Winkel M : M wurde gefunden = 104° 11'. Ausserdem fanden sich mehre kreuzförmig zusammengewachsene Zwillingskrystalle vor. Spec. Gew. = 3,927. Analyse bestätigte $\dot{Sr}\dddot{S}$.

3. *Anhydrit* bildete sich beim Zusammenschmelzen von $\dot{K}\dddot{S}$ mit 4—5mal so viel CaCl bei Rothgluth. In den Höhlungen der Masse fanden sich durchsichtige regelmässige Krystalle von dem eigenthümlichen Perlglanz und der Spaltbarkeit des Anhydrits, 2,969 spec. Gew. und der Zusammensetzung $\dot{Ca}\dddot{S}$. Sie wurden auch bei dem erfolglosen Versuch, Boracit darzustellen, erhalten, als Borax, Bittersalz und Chlorcalcium zusammengeschmolzen wurden.

4. *Apatit* entstand beim Schmelzen von entwässertem phosphorsauren Natron mit überschüssigem Gemisch aus Flussspath und Chlorcalcium. Dünne durchsichtige sechsseitige Prismen, begrenzt von sechsseitigen Pyramiden, deren zwei im Endeck gegenüberliegende Flächen unter 60° 15' zusammenstiessen. Als phosphorsaures Natron mit der fünffachen Menge Chlorcalcium geschmolzen wurde, erhielt man ein krystallinisches Pulver von hexagonalen Prismen mit gerader Endfläche und mit Pyramidenflächen. Winkel zwischen einer Pyramiden- und einer Prismenfläche 129° 7'. Spec. Gew. 3,054. Zusammensetzung $3\dot{C}a_3\dddot{P}$ + 2CaCl.

5. *Pyromorphit.* Als $\dot{N}a_3\dddot{P}$ mit dem siebenfachen Gewicht Chlorblei geschmolzen, langsam erkalten gelassen und beim Schmelzpunkt des Chlorbleis der noch flüssige Inhalt des Tiegels ausgegossen wurde, fanden sich die Wände des Tiegels mit lichtgelben durchsichtigen und glänzenden sechsseitigen Prismen ausgekleidet, die wie manche Bergkrystalle aussahen. Winkel zwischen der Prisma- und einer Pyramidenfläche 130° 23'. Verhielt sich vor dem Löthrohr wie natürlicher Pyromorphit. Spec. Gew. = 7,008, Zusammensetzung $3\dot{P}b_3\dddot{P}$ + PbCl.

6. *Scheelit* (Tungstein) scheidet sich in Quadratoctaedern aus, die oft zu langen Nadeln aneinander gereiht sind; der Endkrystall ist dann gewöhnlich grösser als die übrigen und in der Richtung der Hauptaxe gefurcht. Darstellung: man schmilzt bei

mässiger Hitze entwässertes wolframsaures Natron mit Chlorcalcium zusammen. Spec. Gew. = 6,0759. Zusammensetzung $\dot{\text{Ca}}\dddot{\text{W}}$.

7. *Scheelbleierz.* Werden 10 Grm. $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{W}}$ mit 47 Grm. PbCl zusammengeschmolzen, so finden sich in den Höhlungen der dunkelgrünen Masse farblose durchsichtige Quadratoctaëder mit 99° 46′ Polkantenwinkel, 8,232 spec. Gew. und der Zusammensetzung $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{W}}$.

8. *Gelbbleierz*, durch Zusammenschmelzen von $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{Mo}}$ mit dem sechsfachen Gewicht an PbCl erhalten, bildet Quadratoctaeder von 99° 43′ Polkantenwinkel, 6,811 spec. Gewicht und der Formel $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{Mo}}$.

9. *Rothbleierz* erhält man besten, wenn die Mischung von $\dot{\text{K}}\dddot{\text{Cr}}$ mit PbCl in einen bis zur Rothgluth abgekühlten Ofen in doppelte Tiegel eingesetzt wird. Schöne gelbe Krystalle von 6,118 spec. Gew. und der Zusammensetzung $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{Cr}}$.

10. *Vitriolbleierz* entsteht zwar beim Zusammenschmelzen von $\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$ mit PbCl krystallinisch, aber weniger deutlich als auf nassem Wege. Wenn eine Lösung von $\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$ in ein kleines Becherglas gebracht und einige Zoll hoch mit Wasser übergossen wird, ohne dass sich die Flüssigkeiten mischen, dann einige Grammen Chlorblei an einem Platindraht geschmolzen in die Wasserschicht gehängt werden, so scheiden sich nach einigen Wochen am Chlorblei und Platindraht tafelförmige Krystalle von 1—2 Mm. Länge aus, die mit Octaederflächen begrenzt sind (Winkel von oP : P = 115° 32′) und aus $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{S}}$ bestehen.

---

6) *Silbersuperoxyd.*

Mahla (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 289) hat über *Silbersuperoxyd* wieder die Untersuchung aufgenommen, um die Zusammensetzung desselben zu ermitteln. Er stellte sich vermittelst einer Grove'schen Säule das Material auf die bekannte Art dar und erhielt Krystalle von starkem grauschwarzen Glanz und 5,474 spec. Gew., die anscheinend reguläre Oktaeder waren. Bei 110° entwickelten sie unter schwachem Verpuffen

reines Sauerstoffgas, weiter erhitzt salpetrige Säure. Mit Schwefel- und starker Salpetersäure lassen sie Sauerstoff, mit Oxalsäurelösung Kohlensäure, mit Salzsäure Chlor entweichen, in Ammoniak lösen sie sich unter Stickgasentwickelung. Durch Wasser sind sie selbst nach lange fortgesetztem Waschen nicht von salpetersaurem Silberoxyd zu befreien und verlieren auch dabei fortdauernd Sauerstoff. Sie scheinen demnach eine Verbindung des salpetersauren Salzes mit dem Superoxyd.

Die Analyse der unzertrümmerten gewaschenen Krystalle geschah nach dem Trocknen über Schwefelsäure auf folgende Art: Die Salpetersäure darin wurde 1) durch Erhitzen des Körpers bis 110°, wobei er in Silberoxyd und salpetersaures Salz zerfällt, Ausziehen mit Wasser und Ermittelung des Silbers in der Lösung bestimmt, 2) durch Zersetzung mittelst Ammoniak, Kochen der Lösung mit Barytwasser, Eindampfen und Zersetzen des salpetersauren Baryts durch Schwefelsäure, Ermittelung des schwefelsauren Baryts und Berechnung der Salpetersäure. Der Sauerstoff wurde durch Zersetzung mittelst Oxalsäure und Wägen der in Kali aufgefangenen Kohlensäure, des Wassers durch den Gewichtsverlust bei 110° nach Abzug des gefundeneu Sauerstoffgehalts und das Silber endlich auf die gewöhnliche Art bestimmt.

Die 100theilige Zusammensetzung ist nach den Resultaten der Analyse folgende:

Silber	81,176
Sauerstoff	16,030
Stickstoff	1,765
Wasser	1,166

Daraus lassen sich folgende Formeln berechnen:

$$5\ddot{A}g + \dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H},\ \ddot{A}g_6\dddot{N} + \dot{H} \text{ und } \ddot{A}g_6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N},$$

wenn man bei letzterer das Wasser als unwesentliche Einmengung betrachtet.

Keine von diesen Formeln scheint dem Verf. die wahre und er stellt zuletzt die Ansicht auf, dass doch wohl das reine Silbersuperoxyd aus $\ddot{A}g$ besteht und dass die andern Substanzen fremdartige, schwer zu vermeidende Einmischungen seien, wie denn auch aus dem schwefelsauren Silberoxyd ein schwefelsäurehaltiges und aus dem Fluorsilber ein fluorhaltiges Superoxyd erhalten werde.

---

7) Verfahren zur Darstellung eines flüssigen Leims.

Von Dumoulin.

(*Compt. rend. XXXV, 444.*)

Es ist bekannt, dass eine Leimlösung, wenn man sie mehrere Male nach einander an der Luft erhitzt und erkalten lässt, die Eigenschaft zu gelatiniren verliert. Gmelin zeigte, dass eine Lösung von Hausenblase, in einer verschlossenen Glasröhre mehrere Tage lang im Wasserbade im Sieden erhalten, die nämliche Erscheinung zeigt, d. h. flüssig bleibt und nicht gelatinirt.

Diese Umwandlung ist eins der am schwersten zu lösenden Probleme in der organischen Chemie. Man kann jedoch annehmen, dass bei dieser Veränderung des Leims der Sauerstoff der Luft oder des Wassers eine wichtige Rolle spielen. Diess führte mich auf den Gedanken, dass eine kleine Quantität Salpetersäure dieselbe Einwirkung auf den Leim erzeugen könnte. Man weiss, dass der Leim durch Behandlung mit dieser Säure in der Hitze in Aepfelsäure, Oxalsäure, in Fett, Gerbsäure etc. umgewandelt wird; anders verhält es sich, wenn man ihn mit einem gleichen Gewicht Wasser und einer kleinen Menge Salpetersäure behandelt; man erhält dann eine Lösung, welche fast alle ursprünglichen Eigenschaften beibehält, aber die Eigenschaft zu gelatiniren verloren hat. Auf diesem so eben mitgetheilten Verfahren beruht übrigens die Fabrikation des in Frankreich unter dem Namen *flüssiger und unveränderlicher Leim* (*colle liquide et inalterable*) verkäuflichen Leims.

Da die Anwendung dieses Leims für manche Gewerbe grosse Bequemlichkeit gewährt, insofern man ihn vor dem Gebrauch nicht zu erhitzen nöthig hat, so glaube ich das Verfahren der Oeffentlichkeit übergeben zu müssen.

Man löst bei gelinder Wärme, oder besser im Wasserbade, 1 Kilogrm. Leim, am besten kölnischen, in 1 Liter Wasser in einem glasirten Gefäss, wobei man von Zeit zu Zeit umrühren muss. Wenn der Leim gelöst ist, giesst man nach und nach und mit Unterbrechung 200 Gr. Salpetersäure von 36 Grad hinein; es erfolgt Aufbrausen und Entwicklung von Untersalpetersäure. Ist alle Säure hinzugegossen, so nimmt man das Gefäss vom Feuer und lässt erkalten. So dargestellten Leim habe ich mehrere Jahre in einer offenen Flasche aufbewahrt, ohne

dass eine Veränderung erfolgt wäre. Dieser flüssige Leim ist für chemische Operationen sehr bequem; ich bediente mich desselben mit Vortheil beim Aufbewahren von Gasen, als Kitt, indem ich damit getränktes Leinen zum Verschluss benutzte.

---

8) Salpetersäurebildung im menschlichen Organismus

findet nach B. Jones (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 368) statt, wenn kohlensaures und weinsaures Ammoniak genossen werden. Man findet die Salpetersäure (nach Price's Prüfungsmethode) im Harn, wenn mindestens 10 Grains kohlensaures und 40 Grains weins. Ammon. genommen werden.

Werden die Verbrennungsprodukte von Weingeist, der viel Ammoniak oder Harnstoff oderCasein in Lösung enthält, durch eine Lösung von $\dot{K}\ddot{C}$ gesaugt, so findet sich in dieser Salpetersäure. Dasselbe findet selbst statt, wenn stickstofffreie Körper, z. B. Weingeist oder Wasserstoff in der Luft verbrannt werden, reichlich sogar im Kohlengas. Der Stickstoff der Luft ist also bei Verbrennungen nicht indifferent und dass der Stickstoff, nicht Ammoniak, die Salpetersäure liefere, davon überzeugte sich der Verf. dadurch, dass er die Luft von Ammoniak völlig befreite.

---

9) Der Narwal-Zahn

besteht nach Joy (Ann. d. Chem. u. Pharm. AXXXII; 365) aus zweierlei Knochensubstanz, von denen die eine innere elfenbeinartig, die äussere eine dünne Schicht darüber bildet, welche sich beim Kochen des Zahns mit Wasser scharf ablöst. Die Zahnmasse enthält 11,5 p. C. Wasser (bei 100°) und 26,66 p. C. gelben durchsichtigen Knorpel. Die Knochenmasse löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und besteht

	in der Rinde	in der innern Masse
aus $\dot{C}a_3\dddot{P}$	51,50	53,32
$\dot{C}a\ddot{C}$	5,96	3,55
$\dot{M}g_2\dddot{P}$	4,60	3,20
CaF	3,34	1,74
$\dot{H}$	11,01	11,53
Knorpel	24,59	26,66

Das Gehäuse der Gartenschnecken (Helix pomatia) besteht nach Joy (ebendaselbst) aus

Kohlens. Kalk	98,5
Organ. Gewebe	1,5

und enthält keine Phosphorsäure, Kieselsäure, Alkalien und Talkerde, auch kein Fluor.

---

10) Tyrosin darzustellen

gelingt nach Piria (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 251) am bequemsten, wenn 3 Liter Wasser mit 1300 Grm. käuflicher Schwefelsäure in einem bleiernen Kessel bis nahe zum Sieden erhitzt und dazu portionsweise 500 Grm. Hornspähne hinzugesetzt werden. Nach 48stündigem Kochen verdünnt man die Lösung, neutralisirt sie mit Kalkhydrat, kocht das Filtrat einige Stunden mit Kalkmilch, um eine schwefelhaltige Substanz zu zerstören, und dampft endlich das Filtrat ein, während man einen anhaltenden Strom Kohlensäure durch dasselbe leitet. Ist die Flüssigkeit so bis auf $2^1/_2$—3 Liter eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten das Tyrosin heraus. Aus der Mutterlauge kann man Leucin erhalten.

Die beste Prüfung auf Tyrosin ist die Bildung von Tyrosinschwefelsäure, deren neutrale Salze mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung geben.

---

11) Reinen Methylalkohol

aus rohem Holzgeist stellt sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 376) im Kleinen auf folgende Art am zweckmässigsten dar. Holzgeist wird allmählich mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und über 2 Theile Kleesalz abdestillirt, nachdem das Gemisch etwa 24 Stunden gestanden hatte. Es geht zuerst eine brennbare Flüssigkeit über, aus welcher durch Verdunsten bei gelinder Wärme oxalsaurer Holzäther erhalten werden kann. Dann setzt sich im Halse der Retorte oxalsaurer Holzäther an. Zu dieser Zeit wechselt man die Vorlage und destillirt so lange noch von dem oxalsauren Aether etwas übergeht. Derselbe ist fast rein und farblos und

man reinigt ihn völlig durch Pressen zwischen Löschpapier. Man destillirt, um den Holzgeist daraus zu erhalten, den oxalsauren Aether mit Wasser, wobei er in Oxalsäure und Methylalkohol zerfällt. Durch trocknes Kalkhydrat wird der Aether nicht und durch concentrirte Kalilauge nur theilweise zersetzt, indem sich ein sehr schwer lösliches Methylkalisalz bildet.

---

12) *Elastisches Gewebe. — Leucin.*

Aus dem *elastischen Gewebe* des Nackenbandes vom Ochsen, welches durch Essigsäure vom Bindegewebe und durch Aether vom Fett befreit war, stellte Zollikofer durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure (8 Th. $\dot{H}\dddot{S}$ auf 12 Th. Wasser) während 48—50 Stunden eine Lösung dar, welche als wesentliches Zersetzungsprodukt des thierischen Stoffs nur *Leucin* enthielt. Dafür spricht die Elementarzusammensetzung in 100 Th.:

		nach Strecker	berechnet nach	
C	54,67	54,4	C_{12}	54,96
H	10,06	10,0	H_{13}	9,93
N	10,92		N	10,68
O			O_4	24,42

und die übrigen Eigenschaften mit Ausnahme der etwas geringeren Löslichkeit in Alkohol und der Unfällbarkeit durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

In der schwefelsauren Flüssigkeit konnte kein Glycin entdeckt werden und es scheint die angenommene Analogie des elastischen mit dem leimgebenden Gewebe hierdurch nicht bestätigt.

Da das Leucin auf die beschriebene Art leicht darzustellen und rein zu erhalten ist, so verdient das elastische Gewebe als ergiebigste Quelle des Leucins die meiste Empfehlung.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 162.)

---

13) *Ueber das Fett der Kartoffeln*

hat Eichhorn (Pogg. Ann. LXXXVII, 227) Untersuchungen angestellt, deren Resultat folgendes ist:

1. Die Quantität des in den Kartoffeln enthaltenen Fetts ist höchstens 0,1 p. C., davon in den Schalen mehr, als in der innern Masse.

2. Das in den Schalen enthaltene Fett ist weich und besteht aus mehr flüssigem Fett, während das in der innern Masse mehr fest und im Saft gelöst ist,

3. Bei Luftzutritt oxydirt sich wahrscheinlich die im flüssigen Fett enthaltene Säure, welche der Oelsäure ähnlich ist.

4. Das Kartoffelfett besteht nur aus Säuren und scheint kein Glycerin zu enthalten. Es lässt sich durch fractionirte Fällung mit Bleizucker eine Säure abscheiden, deren Silbersalz die Zusammensetzung $\dot{A}gC_{30}H_{29}O_3$ hat, die *Solanostearinsäure*, und eine andere Säure, deren Bleisalz in Alkohol löslich ist. Beide Säuren sind fest, krystallinisch und unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte. Die Solanostearinsäure schmilzt bei 50° C., die andere bei 58° C. Eine dritte fette Säure, *Solanelainsäure*, ist in flüssiger Gestalt zu erhalten, sie unterscheidet sich von der Oelsäure durch die Löslichkeit ihres Barytsalzes und Bleisalzes in Alkohol und durch das Nichtfestwerden bei der Behandlung mit salpetriger Säure.

5. Das Kartoffelfett enthält einen in Aether und Alkohol wenig löslichen wachsähnlichen (Korkwachs) Stoff, der in feinen Nadeln krystallisirt, bei 270° noch nicht schmilzt und der Formel $C_{26}H_{30}O_7$ entspricht.

---

14) *Ueber die harzige Natur der Steinkohle*

hat Teschemacher (Sill. Journ. Vol. XIV, 70) folgende Ansichten mitgetheilt:

Die in den Kohlenlagern so allgemein verbreitete Stigmaria war eine harzige Pflanze, identisch mit dem Geschlecht Picea. Ueberhaupt gab es zur Periode der Kohlenbildung noch andere Coniferen, wofür die deutlich sichtbaren Drüsengefässe in manchen Exemplaren sprechen. So zeigt sich diess z. B. an Anthrazit und einer Cumberlandkohle, ebenso in der Pictou und andern Kohlenarten. Ferner findet man auf der Schale der Kohle von Carbondale (Pa) Blättereindrücke von einer Pinus-Species und Eindrücke eines Blätterbündels und einer Scheide an der Verbindungsstelle mit dem Stamm.

Die Kohlenablagerungen bestehen hauptsächlich aus Coniferen und ölhaltenden Bäumen (Palmen), unter denen letztere vorwaltend sind. Sie haben sich nahezu unter denselben Umständen gebildet von Anthrazit an bis zu den bituminösesten.

Der Unterschied in ihrem spec. Gewicht scheint hauptsächlich von dem Wasserstoffgehalt abzuhängen, wie aus den Analysen einiger Kohlen sich zu ergeben scheint.

	H	C	Spec. Gew.
Asphalt	9 p. C.	78,1 p. C.	1,063
Hillsboro Kohle	—	—	1,09—1,12
Cannel „	5,66—6,0	81,0	1,28
Bitumin „	4,80—5,6	81,0—86	1,29—1,32
Anthracit	2,4 —4,2	89 —92	1,34—1,47
Graphit	0	99	2 —2,27

Literatur.

Lebenslinien zur Geschichte der exakten Wissenschaften seit Wiederherstellung derselben. Von J. C. Poggendorff, Mitglied d. Akad. d. W. z. Berlin. Berlin, Verlag. v. Alex. Dunker. 1853. 4.

Grundriss d. Physik nach ihrem gegenwärtigen Standpunkte von Ph. Spiller. Posen u. Berlin. E. S. Mittler u. Sohn. 1853.

Foucault's Versuch als direkter Beweis der Achsendrehung der Erde, angestellt im Dom zu Cöln u. s. w. von Dr. C. Garthe. Cöln 1852. Verlag v. Fr. E. Eisen.

Atlas der physiologischen Chemie. Zugleich als Supplement zu C. G. Lehmann's Lehrbuch der physiologischen Chemie. Funfzehn Tafeln enthaltend 90 Abbildungen, sämmtlich nach dem Mikroskop gezeichnet und erläutert von Dr. Otto Funke, Privatdocent d. Physiologie a. d. Univers. Leipzig. Lithographie u. Farbendruck v. E. Wilhelmi. Leipzig. Verlag v. W. Engelmann. 1853.

XV.

Einfaches und billiges Mittel, die Bildung von Kesselstein bei Verwendung gypshaltigen Wassers zu verhüten.

Von

Prof. Dr. *R. Fresenius.*

In Bad Ems ist seit dem Frühjahr 1851 während der Sommermonate eine Dampfmaschine in Thätigkeit, welche das Wasser der neu gefassten, auf der linken Seite der Lahn gelegenen Quelle in die auf der rechten Seite liegenden Badehäuser treibt. Der Kessel dieser Maschine wird mit dem Wasser der neuen Quelle selbst gespeist.

Da dasselbe im Pfund 21,899 Gran feste Bestandtheile enthält und zwar *)

kohlensaures Natron	11,35488	Gran.
schwefelsaures „	0,10790	„
Chlornatrium	7,27020	„
schwefelsaures Kali	0,43653	„
kohlensauren Kalk	1,24370	„
kohlensaure Magnesia	1,06890	„
kohlensaures Eisenoxydul	0,01728	„
„ Manganoxydul	0,00868	„
kohlensauren Baryt u. Strontian	0,00215	„
phosphorsaure Thonerde	0,01090	„
Kieselsäure	0,37839	„
Summa	21,89951	Gran.

so hegte man von manchen Seiten die Befürchtung, man werde mit sich bildendem Kesselstein viel zu kämpfen haben,

*) Vergl. chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Prof. Dr. R. Fresenius, II. die Mineralquellen von Ems, Wiesbaden bei C. W. Kreidel.

indem die Menge der kohlensauren alkalischen Erden, welche sich beim Kochen des Wassers absetzen, immerhin nicht unbeträchtlich und bedeutender ist, als in vielen gewöhnlichen harten Wassern.

Aber diese Befürchtung erwies sich als völlig unbegründet. Der von Zeit zu Zeit entleerte Kessel zeigte sich am Ende der Saison blank und frei von allem Kesselstein. Was sich in ihm und dem Vorwärmer fand, wenn derselbe nach längerem Gebrauche entleert wurde, war ein äusserst zarter Schlamm, der getrocknet das feinste (aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, ein wenig Kieselsäure, geringen Mengen von Eisen- und Manganoxyd etc. bestehende) Pulver darstellt.

Aus dieser Thatsache folgte mir der Schluss, dass die kohlensauren alkalischen Erden bei der Bildung der steinartigen Kesselincrustationen nicht die wichtige Rolle spielen, welche man ihnen oft zuschreibt. Dieselben scheiden sich zwar ab, aber sie legen sich nicht rindenartig an, sondern lassen sich in Gestalt eines pulverigen Niederschlages ohne Mühe entleeren. Der eigentliche Kesselsteinbilder ist vielmehr der in dem Maasse als ihm sein Lösungsmittel — das Wasser — entzogen wird, herauskrystallisirende Gyps,*) und da solcher neben dem kohlensauren Natron des Emser Wassers nicht bestehen kann, so bildet sich aus demselben kein Kesselstein.

Die mitgetheilte Betrachtung führte mich geradesweges zu der Ansicht, dass ein geeigneter Zusatz von Soda (oder Potasche) das einfachste, sicherste und beste Mittel sein müsse, die Bildung des Kesselsteins aus gypshaltigem Wasser zu verhüten. Ich theilte diese Meinung dem mir befreundeten Besitzer der berühmten Chininfabrik in Sachsenhausen bei Frankfurt a. M., Herrn Dr. Conrad Zimmer mit, welcher in Folge des Gypsgehaltes des zum Speisen seines Dampfkessels dienenden Wassers, stets mit reichlicher Kesselsteinbildung zu kämpfen hatte. Derselbe war sogleich bereit, den Versuch anzustellen und hat mir jetzt, nachdem er das Mittel seit vielen Monaten anwendete,

*) Diese Meinung hat auch Cousté ausgesprochen in Betreff der Bildung der von kohlensaurem Kalk freien Incrustationen in Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden. *Compt. rend.* XXIV, 186, auch dieses Journ. LVII, 242.

itgetheilt, dass das Resultat ein über alle Erwartung günstiges
i. Der Kessel, welcher früher in verhältnissmässig kurzen
wischenräumen vom Pfannenstein befreit werden musste, bleibt
tzt völlig blank, ja selbst die alten Krustenreste, welche so
rhärtet waren, dass sie mechanisch nicht wegzubringen waren,
ind völlig verschwunden. Kalk (und Magnesia) setzen sich wie
ei dem Emser Wasser in Form eines zarten, leicht zu ent-
erenden Schlammes ab und zwar grösstentheils in dem unter
em Dampfkessel gelegenen Vorwärmer.

Ich kann somit einen geeigneten Zusatz von Soda allen
enen mit Recht empfehlen, welche in Folge eines Gypsgehaltes
ires Wassers mit Kesselsteinbildung zu kämpfen haben. Es
ird ein solcher Zusatz ohne Zweifel auch bei den Dampfkesseln
ie erwünschte Wirkung thun, welche mit Meerwasser gespeist
erden.

Was die Menge der zugesetzten Soda betrifft, so ergiebt
ich von selbst, dass diese nicht für alle Wasser gleich sein
ann, indem sie abhängig ist von dem Gehalte des Wassers an
hwefelsaurem Kalk. Es werden nämlich 100 Th. wasserfreier
yps durch 78 Th. reine oder 86,5 Th. neunziggrädige oder 92
h. fünfundachtziggrädige calcinirte Soda zersetzt. Das Auffinden
r richtigen Menge ist nun zum Glück so einfach und leicht,
ss dieser Umstand nicht die mindeste Schwierigkeit darbietet.
an hat nämlich nur Sorge zu tragen, dass die Soda stets in
ringer Menge vorwaltet und somit das Wasser des Kessels von
it zu Zeit in dieser Hinsicht zu prüfen. Es geschieht diess
ch besser und empfindlicher als mit Reagenspapieren auf die
t, dass man eine, nöthigenfalls filtrirte, Probe des dem Dampf-
ssel entnommenen Wassers in 2 Theile theilt und die eine
lfte mit Sodalösung, die andere mit klarem Kalkwasser ver-
zt. Bleibt jene klar und wird diese mässig getrübt, so ist
s Verhältniss das richtige. Fände das Umgekehrte Statt, so
isste Soda zugesetzt werden, während deren Menge verringert
rden kann, wenn die Trübung mit Kalkwasser sehr stark ist.

Dass die Kessel und Vorwärmer von Zeit zu Zeit durch Ab-
sen von dem sich in ihnen absetzenden feinen Schlamm be-
it werden müssen, bedarf kaum der Erwähnung.

XVI.
Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Bleioxyd und dem Kupferoxyd.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Mit dem *Bleioxyd* verbindet sich die Borsäure und das Wasser in den mannigfaltigsten Verhältnissen; bei wenigen anderen Verbindungen kann der Einfluss des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Mengen so nachgewiesen werden, wie bei diesen. In seiner Verwandtschaft zur Borsäure steht das Bleioxyd den alkalischen Erden weit nach, da diese sich mit der Borsäure und dem Wasser vorzugsweise nur in einigen Verhältnissen verbinden.

Wenn man die Lösungen gleicher Atomgewichte von salpetersaurem Bleioxyd und von neutralem Borax ($\dot{Na}\dddot{B}$) in der Kälte mit einander vermischt, so erhält man nicht neutrales borsaures Bleioxyd, sondern eine Fällung von der Zusammensetzung $3(\dot{Pb}\dddot{B} + \dot{\bar{H}}) + \dot{Pb}\dot{\bar{H}} + \dot{\bar{H}}$, die aber durch Auswaschen mit kaltem Wasser noch mehr Borsäure verliert und sich dadurch in $(\dot{Pb}\dddot{B} + \dot{\bar{H}}) + \dot{Pb}\dot{\bar{H}}$ verwandelt. Werden die Lösungen beider Salze heiss mit einander in Berührung gebracht, so ist die unausgewaschene Fällung von der Zusammensetzung $(\dot{Pb}\dddot{B} + \dot{\bar{H}}) + \dot{Pb}\dot{\bar{H}}$, die mit heissem Wasser ausgewaschene hingegen $3(\dot{Pb}\dddot{B} + \dot{\bar{H}}) + 5\dot{Pb}\dot{\bar{H}}$.

Bei der Zersetzung von kalten concentrirten Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und von zweifach-borsaurem Natron entsteht eine Fällung von der Zusammensetzung $\dot{Pb}\dddot{B}_2\dot{\bar{H}} + 8(\dot{Pb}\dddot{B}\dot{\bar{H}})$, die also der des neutralen borsauren Bleioxyds sich sehr nähert. Durch Auswaschen wird sie ganz neutral und ist dann $\dot{Pb}\dddot{B}\dot{\bar{H}}$. Kalte sehr verdünnte Auflösungen geben die Fällung $5\dot{Pb}\dddot{B}\dot{\bar{H}} + 4\dot{Pb}\dot{\bar{H}}$.

Durch die Zersetzung von heissen concentrirten Lösungen der Salze erhält man die Fällung $5\dot{Pb}\dddot{B}\dot{H} + \dot{Pb}\dot{H}$, die durch das Auswaschen mit heissem Wasser sich in die Verbindung $3\dot{Pb}\dddot{B}\dot{H} + \dot{Pb}\dot{H}$ verwandelt. Durch heisse sehr verdünnte Lösungen entsteht der Niederschlag $\dot{Pb}\dddot{B}\dot{H} + \dot{Pb}\dot{H}$, der von allen untersuchten Verbindungen der Borsäure mit dem Bleioxyd, die durch gewöhnlichen Borax erzeugt worden sind, am meisten Bleioxyd gegen Borsäure enthält.

Noch leichter als bei den Verbindungen der Borsäure mit dem Bleioxyd kann bei denen dieser Säure mit dem *Kupferoxyd* das Wasser einen Theil der Borsäure austreiben. Es ist sogar möglich, vermittelst einer grossen Menge von Wasser, wenn die Einwirkung desselben durch eine erhöhte Temperatur unterstützt wird, endlich alle Borsäure vom Kupferoxyd zu trennen.

Werden die concentrirten Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Kupferoxyd und von neutralem Borax kalt mit einander vermischt, so erhält man eine Fällung von $5(\dot{Cu}\dddot{B} + \dot{H}) + 4\dot{Cu}\dot{H}$, aber gemengt mit schwefelsaurem Natron und unlöslichem basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser ist die Verbindung $2(\dot{Cu}\dddot{B} + \dot{H}) + 4\dot{Cu}\dot{H}$ gemengt mit etwas basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd. Heisse concentrirte Lösungen beider Salze geben einen Niederschlag von der Zusammensetzung $5(\dot{Cu}\dddot{B} + \dot{H}) + 6\dot{Cu}\dot{H}$, gemengt mit schwefelsaurem Natron und basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd. Wird derselbe aber mit heissem Wasser ausgewaschen, so hat er wesentlich die Zusammensetzung von $4\dot{Cu}\dddot{B}\dot{H} + 7\dot{Cu}\dot{H}$, gemengt oder verbunden mit $2\dot{Cu}_3\dddot{S}$.

Das zweifache borsaure Natron giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd in concentrirten Lösungen in der Kälte die Verbindung von $20\dot{Cu}\dddot{B}\dot{H}$ mit $13\dot{Cu}\dot{H}$, gemengt mit $\dot{Cu}_3\dddot{S}$ und $2\dot{Na}\dddot{S}$, die aber durch das Auswaschen mit kaltem Wasser Borsäure verliert und $\dot{Cu}\dddot{B}\dot{H} + \dot{Cu}\dot{H}$, gemengt mit etwas basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, wird. Heisse concentrirte Auflösungen geben ebenfalls die Verbindung $\dot{Cu}\dddot{B} + \dot{Cu}\dot{H}$, gemengt mit schwefelsaurem Natron und basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, aber

schon durchs Auswaschen mit kaltem Wasser verliert sie Borsäure und wird $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{B}} + 3\dot{\mathrm{Cu}}\dot{\mathrm{H}}$, gemengt mit etwas $\dot{\mathrm{Cu}}_2\dddot{\mathrm{S}}$ und noch weniger $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}$ —; nach dem Auswaschen aber mit heissem Wasser ist sie $4\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{B}}\dot{\mathrm{H}} + 5\dot{\mathrm{Cu}}\dot{\mathrm{H}}$, gemengt mit $2\dot{\mathrm{Cu}}_2\dot{\mathrm{S}}$ und etwas schwefelsaurem Natron.

Kalte verdünnte Lösungen der Salze geben eine Verbindung $2\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{B}}\dot{\mathrm{H}} + 3\dot{\mathrm{Cu}}\dot{\mathrm{H}}$, aber in heissen verdünnten Auflösungen wird durch die grosse Menge Wasser der Fällung so viele Borsäure entzogen, dass sie nach dem Auswaschen die Zusammensetzung $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{B}}\dot{\mathrm{H}} + (10\dot{\mathrm{Cu}} + 8\dot{\mathrm{H}})$ hat. Wird bei verdünnten Lösungen das Kochen noch einige Zeit hindurch fortgesetzt, so kann man endlich einen Niederschlag erhalten, aus welchem alle Borsäure ausgewaschen ist und der wesentlich aus $10\dot{\mathrm{Cu}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ besteht.

XVII.

Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyde, dem Nickeloxyde, dem Zinkoxyde und dem Cadmiumoxyde.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Es wurden von diesen borsauren Verbindungen nur die Niederschläge der Untersuchung unterworfen, welche vermittelst der Auflösung des gewöhnlichen Borax in den Auflösungen der schwefelsauren Salze der genannten Oxyde erhalten worden waren.

Das borsaure *Kobaltoxyd*, welches durch Fällung von Lösungen gleicher Atomgewichte von Borax und von schwefelsaurem Kobaltoxyd in der Kälte entsteht, ist in Wasser nicht vollkommen unlöslich, das Waschwasser ist daher röthlich gefärbt, und trübt sich durchs Zusetzen von Lösungen sowohl von Borax, als auch von schwefelsaurem Kobaltoxyd. Es enthält nach dem Aus-

waschen mit kaltem Wasser eine sehr geringe Menge von Schwefelsäure, aber kein Natron und hat bei 100° C. getrocknet wesentlich die Zusammensetzung $2\dot{C}o\,\dddot{B}\,\dot{H} + \dot{C}o\,\dot{H} + \dot{H}$.

Eine ähnliche Zusammensetzung nur mit einem etwas andern Wassergehalt, hat das borsaure *Nickeloxyd*, wenn es auf dieselbe Weise gefällt, und mit kaltem Wasser ausgewaschen worden ist. Nach dem Trocknen bei 100° C. ist die Zusammensetzung desselben $2\dot{N}i\,\dddot{B}\,\dot{H} + \dot{N}i\,\dot{H} + 2\dot{H}$. Ist aber der Niederschlag nicht ausgewaschen worden, sondern nach dem Filtriren zwischen Löschpapier gepresst, so besteht er wesentlich aus einfach borsaurem Nickeloxyd $\dot{N}i\dddot{B} + 2\dot{H}$, so dass also durch das Auswaschen mit kaltem Wasser der Verbindung ein Drittel der Borsäure entzogen wird. Werden die Salzauflösungen heiss mit einander gemischt, und wird nach dem Vermischen das Ganze noch einige Zeit im Sieden erhalten, so enthält der Niederschlag, wenn er nicht ausgewaschen, sondern unmittelbar nach dem Filtriren zwischen Löschpapier gepresst worden ist, nur halb so viel Borsäure gegen das Nickeloxyd, wie in der Fällung, welche aus kalten Salzlösungen erhalten worden ist.

Auch die Fällung des borsauren *Zinkoxyds* ist wesentlich, wie die Nickelverbindung, ein neutrales Salz, wenn die Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und von Borax kalt mit einander gemischt worden sind, und der Niederschlag nach dem Filtriren nicht ausgewaschen, sondern zwischen Fliesspapier getrocknet worden ist. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser hat er wesentlich die Zusammensetzung $4\dot{Z}n\,\dddot{B}\,\dot{H} + 5\dot{Z}n\,\dot{H}$. Es ist dadurch dem borsauren Zinkoxyd eine bedeutende Menge von Borsäure entzogen worden, bedeutend mehr als unter ähnlichen Umständen dem Nickeloxyd. Werden die Salzauflösungen kochend mit einander vermischt, und das Ganze noch einige Zeit im Sieden erhalten, so ist der Niederschlag, wenn er nicht ausgewaschen, sondern nach dem Filtriren zwischen Fliesspapier gepresst worden ist, von derselben Zusammensetzung, aber gemengt mit $2\dot{Z}n_2\dddot{S}$ und etwas schwefelsaurem Natron.

Das borsaure *Cadmiumoxyd* ist keine völlig neutrale Verbindung, wenn es aus kalten Auflösungen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und von Borax erhalten, nach dem Filtriren nicht

ausgewaschen und nur zwischen Fliesspapier getrocknet worden ist, sondern es enthält etwas Borsäure mehr, so dass eine geringe Menge von Cadmiumoxyd mit der Borsäure zu $\dot{C}d\bar{B}_2$ verbunden im Niederschlage enthalten ist. Werden die Lösungen aber kochend mit einander vermischt, der Niederschlag nicht ausgewaschen, sondern nur zwischen Fliesspapier gepresst, so enthält er weit weniger Borsäure und ist wesentlich $2\dot{C}d\bar{B}\dot{H} + \dot{C}d\dot{H}$, enthält aber ausser schwefelsaurem Natron noch Schwefelsäure, als unlösliches basisch-schwefelsaures Cadmiumoxyd, so dass der grösste Theil des Cadmiumoxydhydrats wohl als diese Verbindung in der Fällung enthalten ist.

XVIII.

Ueber die Fluorsalze des Antimons.

Von

F. A. Flückiger.

(Im Auszuge aus Pogg. Ann. LXXXVII, 245.)

Der Verf. hat zunächst die verschiedenen Darstellungsweisen des Fluornatriums versucht, wie sie Dumas und Berzelius angeben. Er hat Berzelius's Verfahren, Antimonoxyd in Flusssäure aufzulösen, am zweckmässigsten gefunden, während Dumas's Methode, Fluorquecksilber mit Antimon zu destilliren, in jeder Beziehung undankbar sei. Verdampft man die flusssaure Lösung langsam bei 70° — 90°, so erhält man farblose durchsichtige Rhombenoctaeder oder rhombische Tafeln, verdampft man rascher, so erhält man Prismen und bei sehr schnellem Verdunsten mit stetem Säureüberschuss kleine Schüppchen. Weder die concentrirte Lösung noch das Salz raucht an der Luft, die Krystalle aber ziehen Wasser an und zersetzen sich. Sie lösen sich leicht in Wasser und selbst in viel Wasser ohne Trübung, aus ihrer Lösung aber scheidet sich, wenn keine freie Säure vorhanden ist, beim Eindampfen ein weisses Pulver aus (wohl Oxyfluorür). An der Luft lassen sie sich nicht ohne

Zersetzung verflüchtigen und unter Luftabschluss auch nur auf Kosten eines zersetzten Antheils. Die Analyse dieser leicht zersetzbaren Verbindung konnte nicht sehr genaue Resultate liefern, indessen ergab eine Bestimmung des Antimons darin 68,38 p. C. welcher Zahl sich der nach der Formel SbF_3 berechneten 69,69 sehr nähert.

Die beiden andern Fluorverbindungen, von denen Berzelius spricht*), konnte F. weder durch Behandlung wasserfreier oder wasserhaltiger Antimonsäure mit concentr. Fluorwasserstoffsäure, noch durch Lösung des von $3\dot{K}\ddot{C}$ und $\dddot{S}b$ in Flusssäure, noch durch Destillation von Antimonsäure mit Flussspath und Schwefelsäure oder von Antimonsäure mit Fluorquecksilber darstellen.

Kaliumfluorantimoniate. Ein Gemisch von 153 Th. Antimonoxyd und 200 Th. kohlensaurem Kali in überschüssiger Flusssäure gelöst und Frostkälte ausgesetzt, giebt blättrige Krystalle, die beim Umkrystallisiren dem Naphtalin sehr ähnlich werden. Sie schmecken säuerlich, dann styptisch, lösen sich bei 13° C. in 9 Th. Wasser, sind unlöslich in Alkohol und Aether, und geben bis 120° C. kein Wasser ab. Unter der Rothgluth schmelzen sie und verlieren 0,8 — 1,6 p. C., im offenen Tiegel bei stärkerer Hitze zersetzen sie sich und verlieren 9 — 14 p. C. an Gewicht. An feuchter Luft entwickeln sie Fluorwasserstoff. Die Analyse derselben wurde so ausgeführt, dass die Krystalle mit Schwefelsäure zersetzt, aus der Lösung Schwefelantimon gefällt und daraus durch Oxydation des Schwefels das Antimon berechnet und das Kali als schwefelsaures Salz gewogen wurde. In einer andern Probe wurde das Fluor direct als Fluorcalcium ermittelt.

Das Resultat war für 100 Th.:

	1.	2.	Berechnet.	
K	27,78	27,18	26,45	nach der Formel $2KF + SbF_3$
Sb	41,71	41,60	42,64	
F	30,41	32,89	30,91	

---

*) Der Verf. giebt als Berzelius's Formeln SbF_4 und SbF_5 an; in der neuesten (5ten) Auflage seines Lehrbuchs hat aber Berzelius diese Formeln nicht aufgenommen. D. Red.

Löst man 1 At. kohlensaures Kali und 1 At. Antimonoxyd in Flusssäure auf, so scheiden sich beim Erkalten harte rhombische Octaeder oder seidenglänzende weiche Nadeln aus, die sich in $2\frac{3}{4}$ Th. Wasser lösen, wasserfrei sind, die in 100 Theilen aus

			Berechnet.
K	15,62	14,50	16,40
Sb	52,58	53,66	52,93

bestanden, entsprechend der Formel $KF + SbF_3$.

Natriumfluorantimon. Mischt man zu 153 Th. in Flusssäure gelösten Antimonoxyds 126 Th. Fluornatrium, so schiessen beim Erkalten glänzende durchsichtige rhombische Prismen an, welche sich in 14 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur lösen, sauer reagiren und sich sonst wie $2KF + SbF_3$ verhalten. Sie bestehen aus:

	1.	2.	Berechnet.
Na	22,84	22,94	22,39
Sb	38,40		41,50

entsprechend der Formel $3NaF + SbF_3$.

Lithiumfluorantimon krystallisirt sehr schwer in wasserfreien Prismen und braucht über 20 Th. Wasser zur Lösung. Es besteht in 100 Th. aus:

		Berechnet.	
Li	4,40	5,44	Formel $2LiF + SbF_3$.
Sb	55,25	54,81	

Ammoniumfluorantimon. Wenn man es auf dieselbe Weise wie $2KF + SbF_3$ darzustellen versucht, so erhält man rhombische Tafeln und Prismen, in 0,902 Th. Wasser löslich, die aus der Luft Wasser anziehen. Die Lösung reagirt sauer, greift Glas an und wird durch Aether und Weingeist gefällt. Die Krystalle verlieren bei 140° C. noch kein Ammoniak, zersetzen sich aber bei längerem Liegen an der Luft, sie schmelzen nicht, sondern sublimiren theilweis oder bei schnellem Erhitzen im offenen Tiegel vollständig. Die Zusammensetzung, in welcher 48,10 p. C. Antimon gefunden wurden, entspricht der Formel $2NH_3HF + SbF_3$.

Die sämmtlichen beschriebenen Fluorsalze verursachen in Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalzen einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen sich in Metall verwandelt, aus

Goldchlorid reduciren sie sogleich das Metall. Ammoniumfluorantimon in gesättigter Lösung giebt Niederschläge mit den Salzen von Lithion, Baryt, Strontian, Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Kobalt, Nickel, Manganoxydul, Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Zinnoxyd, keinen mit Eisenoxydul-, Zinkoxyd-, Kadmiumoxyd-, Kupferoxyd-, Zinnoxydul-, Uranoxyd-, Strychnin-, Morphin-, Chinin- und Cinchonin-Salzen. Mit Platinchlorid entsteht ein Niederschlag von Platinsalmiak.

XIX.

Analysen einiger Gesteine aus dem Departement du Var.

Von

Diday.

(*Ann. des Mines* 5. *Ser. T. II*, 182.)

1. *Rother quarzführender Porphyr von dem Mt. Estérel*, besteht aus einem rothen bis amaranthrothen Teig mit kleinen Krystallen von Quarz und rothem Flussspath, Orthoklas. Der Teig entfärbt sich leicht durch Salzsäure und unterscheidet sich von der Zusammensetzung des Orthoklas nur durch eine grössere Menge Kieselsäure, die frei darin vorhanden ist. Das spec. Gewicht des Porphyrs ist 2,628, das des umgeänderten 2,494.

2. *Melaphyre*. Diesen Namen oder Spilite haben verschiedene Gesteine des Estérel und der Mtg. des Mauces bekommen, welche nichts als Härte und Farbe mit einander gemein haben. Man reiht die Melaphyre gewöhnlich in die Augitgesteine ein, aber bei denen des Estérel ist diess nicht der Fall; denn ihr Teig besteht fast nur aus Albit, der durch Eisenoxyd oder Eisenoxydulsilicate gefärbt ist.

a. *Melaphyr von Agay* besteht aus einem röthlich braunen Teig mit länglichen blassrosenrothen Krystallen und bisweilen mit Nieren von kohlensaurem Kalk. Die von dem einschliessenden

Gestein sorgfältig befreiten Krystalle besitzen ein spec. Ge
= 2,478 und folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.		
$\dddot{Si}$	67,0	34,8		11
$\dddot{Al}$	19,2	8,97	9,06	3
$\dddot{Fe}$	0,3	0,09		
$\dot{Ca}$	1,2	0,33		
$\dot{Mg}$	1,8	0,69	3,23	1
$\dot{Na}$	7,2	1,84		
$\dot{K}$	2,2	0,37		
	98,9			

Diess entspricht nahezu dem Sauerstoffverhältniss de
standtheile des Albits.

Der Teig dieses Melaphyrs hat ein spec. Gewicht von 2
verliert beim Glühen fast $2^1/_2$ p. C. Wasser und entfärbt
leicht durch mässig concentrirte Salzsäure, welche die g
Quantität des Eisenoxyds wegnimmt. Der alsdann schwac
senroth gefärbte Rückstand hat fast dieselbe Zusammense
wie die Krystalle. Der Teig kann als ein mit etwas Qua
mengter und durch Eisenoxyd gefärbter Albit betrachtet we
Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.		Verhältı
$\dddot{Fe}$ (in Salzsäure gelöst)	17,2			
Wasser	2,4			
$\dddot{Si}$	58,3	28,01		13,5
$\dddot{Al}$	13,0	6,07	6,28	3
$\dddot{Fe}$	0,7	0,21		
$\dot{Mn}$	0,6	0,13		
$\dot{Ca}$	1,2	0,33		
$\dot{Mg}$	0,8	0,31	2,02	1
$\dot{K}$	1,5	0,25		
$\dot{Na}$	3,1	1,0		

b. *Ein anderer Melaphyr von Agay*, welcher mi
vorigen vorkommt, aber dichter ist und keine Krystall
schliesst, von 2,692 spec. Gewicht, gab folgende Zusan
setzung:

		Sauerstoff.		Verhältn.
Wasser	1,4			
Eisenoxyd (m. Salzs. ausgez.)	9,8			
$\dddot{Si}$	59,6	30,96		11
$\bar{\dddot{Al}}$	17,0	7,94	8,06	3
$\bar{\dddot{Fe}}$	0,4	0,12		
$\dot{Mn}$	0,8	0,18	2,76	1
$\dot{Ca}$	1,6	0,45		
$\dot{Mg}$	1,1	0,42		
$\dot{K}$	1,2	0,20		
$\dot{Na}$	5,9	1,51		

c. *Melaphyr von Fréjus*, dem von Agay ähnlich, mit ieren von kohlensaurem Kalk und kleinen rosenrothen Albitrystallen. Spec. Gewicht = 2,708.

Er gab bei der Analyse:

Wasser	1,5
$\dot{Ca}\ddot{C}$	13,7
$\bar{\dddot{Fe}}$ (mit Salzsäure ausziehbar)	17,5
$\dddot{Si}$	47,0
$\bar{\dddot{Al}}$	9,0
$\bar{\dddot{Fe}}$	0,5
$\dot{Ca}$	1,2
$\dot{Mg}$	4,4
$\dot{K}$	0,8
$\dot{Na}$	3,5

Hieraus lässt sich nach Abzug des Wassers, kohlensauren alks und Eisenoxyds entweder die Zusammensetzung für Augit, lbit und Quarz und zwar im Gewichtsverhältniss von 10,7 : 48,4 : 3 oder für Albit, Hornblende und Quarz im Gewichtsverhältn 48,4 : 11,5 : 6,5 berechnen.

d. *Melaphyr von Garde* bildet einen ziemlich hohen koschen Hügel in der Ebene von Toulon, ist grünlich, sehr hart, ithält feine Nadeln von Hornblende, auch hie und da Knoten n glasigem Quarz. Spec. Gewicht = 2,757. Wird durch ncentrirte Salzsäure entfärbt und theilweis angegriffen.

Er besteht aus:

Wasser	3,9
$\dddot{Si}$	55,1
$\dddot{\bar{A}}l$	17,6
$\dot{F}e$	8,2
$\dot{C}a$	6,4
$\dot{M}g$	1,6
$\dot{K}$	1,2
$\dot{N}a$	4,2
Quarz	1,5

Diess entspricht:

			Sauerstoff.
30,8 Olivin	11,8	$\dddot{Si}$	6,1
	6,4	$\dddot{\bar{A}}l$	6,17*)
	8,2	$\dot{F}e$	
	3,6	$\dot{C}a$	
	0,8	$\dot{M}g$	
58,7 Albit	$\dddot{Si}$	40,4	20,98
	$\dddot{\bar{A}}l$	11,2	5,23
	$\dot{C}a$	1,7	1,74
	$\dot{K}$	1,2	
	$\dot{N}a$	4,2	
4,6 Hornblende	$\dddot{Si}$	2,7	1,39
	$\dot{C}a$	1,1	0,31
	$\dot{M}g$	0,8	0,31

e. *Melaphyr von Adrets* ist dunkel-bouteillengrün, mit deutlichen Hornblendenadeln. Spec. Gewicht 2,89. beim Glühen weich und schwärzlich, löst sich in concent Salzsäure fast zur Hälfte auf, entfärbt sich aber dabei nicht v In der Salzsäure findet sich Eisenoxydul gelöst. Der Olivi zersetzt und der Rückstand besteht aus Albit und Hornblen

*) Diess ist eine ganz ungewöhnliche Art, den Olivin mit so b tendem Gehalt an Thonerde zu construiren, und überdiess die Tho als isomorph mit $\dot{C}a$ $\dot{F}e$ und $\dot{M}g$ zu betrachten. Anm. d. Red

Seine Zusammensetzung ist:

Wasser	1,6
$\dddot{\text{Si}}$	50,8
$\dddot{\text{Al}}$	15,4
$\dot{\text{Fe}}$	15,8
$\dot{\text{Ca}}$	8,9
$\dot{\text{Mg}}$	3,8
$\dot{\text{Na}}$	2,9
	99,2

Dieses soll entsprechen:

			Sauerstoff.
44,5 Olivin	$\dddot{\text{Si}}$	17,2	8,93
	$\dddot{\text{Al}}$	6,8	8,68
	$\dot{\text{Fe}}$	12,2	
	$\dot{\text{Ca}}$	4,5	
	$\dot{\text{Mg}}$	3,8	
24,8 Albit	$\dddot{\text{Si}}$	17,1	8,88
	$\dddot{\text{Al}}$	4,8	4,24
	$\dot{\text{Na}}$	2,9	0,74
28,3 Hornblende	$\dddot{\text{Si}}$	16,5	8,57
	$\dddot{\text{Al}}$	3,8	1,77
	$\dot{\text{Fe}}$	3,6	3,82
	$\dot{\text{Ca}}$	4,4	

Dieser Melaphyr bildet einen isolirten Hügel beim Dorfe Adrets zwischen Fréjus und Cannes und ist oft als Diorit bezeichnet. Ein ähnliches Gestein findet sich bei Colle-Noire zwischen Toulon und Hyères. Diese beiden und der Melaphyr von Garde kommen als vereinzelte Hügel im bunten Sandstein vor und scheinen den letzteren bei ihrer Berührung nicht geändert noch gestört zu haben, während die vorherrschend albitischen Melaphyre eine weite Verbreitung haben und auf die geschichteten Gesteine Einfluss ausübten.

f. Spilit von Aspre-les-Corps (Hautes Alpes) ist grauviolett, wenig hart, mit kleinen Adern von Kalkspath durchzogen. Spec. Gew. 2,727. Salzsäure entfärbt das Gestein und löst alles Eisenoxyd desselben.

[illegible]

[illegible]	[illegible]	Sauerstoff
Wasser	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	
Mg	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	

[illegible] der Zusa[illegible] [illegible] etwas im Ueb[illegible] [illegible]

[illegible] unweit Fréj[illegible] [illegible] als der bu[illegible] [illegible] von Hornblende u[illegible] [illegible] Spec. Gewicht [illegible] [illegible] hexagonale Prism[illegible] [illegible] von 2,615 spec. Ge[illegible] [illegible]

[illegible] folgende Resultate:

	1.	Sauerstoff.	2.	Sauerstoff.
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	32,36
[illegible]	[illegible]	[illegible]	23,1	10,79
[illegible]	[illegible]		4,5	
Mg	[illegible]	2,[illegible]	0,9	3,33
K	[illegible]		0,6	
Na	[illegible]		0,6	
	[illegible]		99,5	

Die Analyse 1 entspricht dem Albit, die 2. dem Oligokla[illegible] Da die Krystalle meist keine deutlichen Endflächen haben, [illegible] lassen sich Albit und Oligoklas nicht gut von einander unte[illegible] scheiden. Der Porphyr braust bisweilen mit Säuren und schei[illegible] aber noch kohlensauren Kalk zu enthalten.

4. *Trachyt* findet sich in beträchtlicher Verbreitung i[illegible] [illegible] des Var-Departements. Die zur Analyse g[illegible] [illegible]mmt von einem Trachytgang zwischen Antib[illegible] [illegible]otre-Dame de la Garde. Das Gestein beste[illegible] [illegible]n Körnern von milchweisser oder dunkelgrün[illegible]

s schwarzer Farbe und enthält oft Schnüren von Opal. Spec. wicht = 2,556. Die weissen Körner lösen sich leicht in li und scheinen nur aus Kieselsäure zu bestehen. Ist diese tfernt und man behandelt das Gestein mit schwacher Salzsäure, löst sich alles Eisenoxyd, und starke Salzsäure zersetzt es nn ungefähr zur Hälfte.

Die Analyse gab:

					Sauerst.
Wasser	3,5	Durch Salzs. zerzetzter Antheil	$\dddot{\text{Si}}$	14,4	7,4
Eisenoxyd	5,0		$\bar{\dddot{\text{Al}}}$	7,9	3,69
Gallertartige $\dddot{\text{Si}}$	14,9		$\dot{\text{Ca}}$	2,1	1,30
			$\dot{\text{Mg}}$	1,2	
			$\dot{\text{Na}}$	1,0	
		Unlöslicher Rückstand	$\dddot{\text{Si}}$	30,4	
			$\bar{\dddot{\text{Al}}}$	9,4	
			$\dot{\text{Ca}}$	6,2	
			$\dot{\text{Mg}}$	0,3	
			$\dot{\text{Na}}$	3,1	

Die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Theils entricht dem Labrador, die des unlöslichen soll einem Gemenge n Oligoklas und Hornblende entsprechen, wenn man nämlich, es der Verf. schon oben gethan, den Sauerstoff der Thonde zu dem der einatomigen Basen addirt. Dann ergiebt sich s Verhältniss $\dddot{\text{Si}}\,9 : \dot{\text{R}} + \dddot{\text{R}}\,4$. Demgemäss konnte man den liegenden Trachyt als zusammengesetzt betrachten aus:

Wasser	3,5
Eisenoxyd	5,3
Opal	14,9
Labrador	26,6
Oligoklas	36,2
Hornblende	13,2

XX.
Analyse dolomitischer Kalksteine.

Von
Dr. *J. Roth.*

1. Sogenannter Auswürfling von Rio della Quaglia von Mt. Somma.

Weiss, feinkörnig, zuckerähnlich. Spec. Gewicht des Pu bei 22° C. = 2,720. Wird er in Stücken mit Salzsäure mittlerer Temperatur übergossen, so hinterlässt er rundliche Rhomboedern zusammengesetzte Massen, die sich nur nach la Zeit in erneuter Salzsäure, aber leicht in der Wärme lösen

1. 1,175 Grm. gaben 0,02 Grm. Wasser.
2. 1,007 „ „ 0,018 „ „
3. 2,130 „ „ 1,002 „ Kohlensäure.
4. 0,820 „ „ 0,473 „ ĊaC̈ und 0,348 (

ṀgC̈ = 57,68 p. C. ĊaC̈ und 42,40 p. C. ṀgC̈.

5. 1 Grm. gab an verdünnte Essigsäure bei 16—20 0,323 Grm. ĊaC̈ und 0,225 Grm. ṀgC̈ ab und hinterliess 0 Grm. ĊaC̈ und 0,198 ṀgC̈ Rückstand, welcher aus rhom drischen Massen bestand. Ausser den genannten Bestandth fanden sich noch Spuren von Kieselsäure, Thonerde, Eisen Chlor, aber nicht von Schwefelsäure.

Vernachlässigt man den Wassergehalt, so besteht d Kalkstein in 100 Th. aus:

	3.	4.	5.
Kohlensäure	47,04	45,61*)	47,0*)
Kalkerde		32,31	31,5
Magnesia		22,20	20,1

Diess entspricht am nächsten der Zusammensetzung 9(+8ṀgC̈, welche verlangt in 100 Theilen:

C̈	47,58	ĊaC̈	57,25
Ċa	32,06	ṀgC̈	42,75
Ṁg	20,36		

*) Aus ĊaC̈ und ṀgC̈ berechnet.

Die Zersetzung durch Essigsäure aber zeigt, dass man ihn als Gemenge aus nahe 4(Ċa C̈ + Ṁg C̈) + (5Ċa C̈ + 4Ṁg C̈) d. h. aus 46,82 p. C. Dolomit und 53,18 p. C. dolomitischem Kalk betrachten kann.

Abich (geolog. Beobachtungen in Unter- und Mittel-Italien S. IV) hat wahrscheinlich denselben dolomitischen Kalkstein aus dem Valle di Sambuco zwischen Majuri und Minuri untersucht und fand 56,57 p. C. Ċa C̈ und 43,43 p. C. Ṁg C̈.

2. *Dolomitischer Kalkstein von der Punta della Coglione von Mt. Somma.*

Weiss, krystallinisch, grobblättrig, fest, mit einzelnen runden Poren. Spec. Gew. des Pulvers bei 20° C. = 2,669. Verhält sich gegen Salzsäure wie der vorige. Das bei 100° getrocknete Pulver gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 1,1635 Grm. gaben 0,02 Grm. Wasser,

2. 0,8085 „ „ 0,013 „ Wasser, 0,31 Grm. Ċa, und 0,218 Grm. Ṁg, 0,2675 C̈ (aus dem Verlust).

3. 1,7305 Grm. gaben 0,576 C̈, 0,6625 Grm. Ċa und 0,4484 Grm. Ṁg.

5. 1,260 Grm. gaben 0,414 C̈.

6. 1,133 „ „ 0,375 C̈.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser	1,72	1,61	—	—	—	—
Kalkerde		38,33	38,28	37,92	—	—
Magnesia		26,94	25,91	25,74	—	—
Kohlensäure		33,12	33,28	—	32,86	33,10

Ausserdem enthielt das Gestein Spuren von Eisen, Chlor und Phosphorsäure, aber keine Schwefelsäure. Bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure von mittlerer Temperatur bleibt eine Verbindung von kohlensaurer Kalkerde mit kohlensaurer Magnesia in rundlichen Massen ungelöst. Der Sauerstoff des Ċa : dem der Ṁg ist = 10 : 9 und man kann daher das Gestein wohl als ein Gemenge von wenig Dolomit mit einer Verbindung aus Ċa und Ṁg ansehen, die nur halb mit C̈ gesättigt sind. Annähernd ist die Zusammensetzung (Ċa C̈ + Ṁg C̈)+(8Ċa+8Ṁg +8C̈), wofür die Rechnung giebt 33,74 p. C. C̈, 27,41 p. C.

$\dot{Mg}$, 38,65 p. C. $\dot{Ca}$, d. h. die eines Dolomits, der (durch erhitzte Wasserdämpfe?) den grössten Theil seiner Kohlensäure verloren hat, analog dem halbgebrannten Kalk $\dot{Ca}_2\ddot{C}$. Auffallend ist es, dass nicht aus der Luft $\ddot{C}$ und $\dot{H}$ aufgenommen ist.

3. *Stängliger Braunspath aus Mexico.*

Klaproth (Beitr. zur chem. Kenntn. d. Miner. IV, 199) giebt eine Analyse dieses von A. v. Humboldt aus dem Bergwerk la Valenziana zu Guanakuato mitgebrachten Minerals, in der ein Wassergehalt von 5 p. C. vorkommt. Diese Angabe machte eine Wiederholung der Analyse wünschenswerth, wozu ich der Güte des Herrn Prof. G. Rose das Material verdanke.

1. 1,07 Grm. gaben 0,01 Wasser.

2. 1,147 „ „ 0,014 „ 0,61 Grm. $\dot{Ca}\ddot{C}$, 0,394 Grm. $\dot{Mg}\ddot{C}$, 0,120 Grm. $\dot{Fe}\ddot{C}$ und $\dot{Mn}\ddot{C}$ und 0,0025 Grm. Schwefelkies.

In 100 Theilen:

$\dot{Ca}\ddot{C}$	53,18
$\dot{Mg}\ddot{C}$	34,35
$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}\ddot{C}$	10,46
$\dot{H}$	1,22
FeS_2	0,22

Die grosse Wassermenge bei Klaproth rührt wohl vom Verknistern her, da er nicht zerriebene Krystalle erhitzte. Die Substanz ist also normaler Bitterspath, in dem ein Theil Magnesia durch Eisen- und Manganoxydul ersetzt ist

$$\dot{Ca}\ddot{C} + \left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\\ \dot{Me}\end{matrix}\right\}\ddot{C}.$$

4. *Kluftgestein aus dem Gyps des Schildsteins bei Lüneburg.*

Grau und bituminös, dicht, zähe, schimmernd durch eingesprengte feine krystallinische Pünktchen; hie und da mit kleinen Höhlungen, die kleine Bitterspath- (Kalkspath?) Krystalle enthalten.

1. 1,35 Grm. bei 100° getrocknet, bei mittlerer Tempe-
tur mit verdünnter Essigsäure behandelt, gaben in der Lösung
14 Grm. $\dot{Ca}\dddot{S}$ und 0,020 Grm. $\dot{Mg}\ddot{C}$, im Rückstand, der mit
lzsäure in der Wärme behandelt wurde, 0,271 Grm. Thon,
120 Grm. Thonerde und Eisenoxyd, 0,176 Grm, $\dot{Ca}\ddot{C}$, 0,095
m. $\dot{Mg}\ddot{C}$ und 0,005 Grm. $\dot{Ca}\dddot{S}$. Der Verlust rührt wohl vom
tumen und daher, dass nach dem Trocknen bei 100° der Thon
ch Wasser zurückhält und ein Theil des Eisens als kohlen-
ures Salz vorhanden ist.

In 100 Theilen also enthält das Gestein:

	In Essigs. löslich:	In Essigs. unlöslich:
$\dot{Ca}\ddot{C}$	45,68	13,05
$\dot{Mg}\ddot{C}$	1,62	7,06
Thon		20,07
$\dddot{Fe}$ u. $\dddot{Al}$		8,89
$\dot{Ca}\dddot{S}$		0,39

Die Essigsäure löst also fast reinen Kalk auf, und der Rück-
and enthält auf 64,89 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$ 35,11 p. C. $\dot{Mg}\ddot{C}$.

2. Die Lösung in Essigsäure enthielt 44,85 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$
nd 2 p. C. $\dot{Mg}\ddot{C}$, der Rückstand 21,56 p. C. Thon, Thonerde
nd Eisenoxyd, 18,72 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$ und 9,67 p. C. $\dot{Mg}\ddot{C}$, also auf
5,94 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$ 34,06 p. C. $\dot{Mg}\ddot{C}$, was mit Vernachlässigung
s Eisens nahezu $3\dot{Ca}\ddot{C} + 2\dot{Mg}\ddot{C}$ entspricht.

5. *Stinkstein von Segeberg.*

Am N.-W. Abhang des Kalkbergs über dem Gyps anstehend.
hwärzlich grau, dicht, stark schimmernd, sehr bituminös.

1. 0,825 Grm. mit verdünnter Essigsäure von mittlerer
mperatur behandelt enthielten in Lösung 0,3 Grm. $\dot{Ca}\ddot{C}$ und
143 Grm. $\dot{Mg}\ddot{C}$, im Rückstand 0,067 Thon, 0,028 $\dddot{Al}$ und $\dddot{Fe}$,
005 $\dot{Ca}\ddot{C}$ und 0,367 $\dot{Mg}\ddot{C}$. Der Verlust rührt aus denselben
sachen wie beim vorigen Gestein her.

2. Die Kohlensäure direkt bestimmt ergab auf 100 Theile
a $\ddot{C}$ einen Gehalt von 11,3 $\dot{Mg}\ddot{C}$.

100 Th. enthielten:

In Essigsäure lösliche		In Essigs. unlösl. Bestandtheile.	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	36,36		0,61
$\dot{Mg}\ddot{C}$	5,21		44,44
	41,57	Thon	8,12
		$\dddot{Fe}$ u. $\dddot{Al}$	3,39
			56,56

Hiernach muss man dieses Gestein für ein Gemenge v dolomitischem Kalk und Magnesit halten. Karsten (Archiv Miner. XXII, 589) der dieselben und ähnliche Gesteine von Lü neburg und Segeberg bei niedriger Temperatur mit verdünnt Essigsäure behandelte und nur reine kohlensaure Bittererde a Rückstand erhielt, sieht sie als Gemenge von kohlensauren Salze der Kalkerde und Magnesia an.

XXI.

Ueber gediegen Eisen aus der Keuperfor mation bei Mühlhausen in Thüringen.

Von

J. G. Bornemann.

Ich gebe hier nur einen Abriss eines gleichzeitig mit diese in Poggend. Ann. d. Physik u. Chemie erscheinenden Au satzes über denselben Gegenstand, um den interessanten Fu schneller zur allgemeinen Kenntniss gelangen zu lassen.

Bei Untersuchung der Keuperformation und der Lettenkoh in der Umgegend von Mühlhausen, welche mich im October d verflossenen Jahres beschäftigte, entdeckte ich ein Vorkomm von gediegenem Eisen, über dessen Lagerstätte und besonde Eigenschaften ich das Nähere folgen lasse; ich schliesse darau dass das fragliche Eisen als echt tellurisch zu betrachten ist.

Eine halbe Stunde westlich von Mühlhausen am Wege na Pfafferode, da wo derselbe das Johannisthal verlässt und d sanft ansteigenden Herbstberg hinaufführt, sind die untersten Glied der Keuperformation, hier aus Thonquarzen und thonigen San

steinen mit Calamiten bestehend, und die Lettenkohlengruppe durch den tief eingeschnittenen Hohlweg sehr schön aufgeschlossen. Der schwarze Kohlenletten, der hier an einigen Stellen die Mächtigkeit von $^1/_2$—$^3/_4$ Fuss übersteigt, enthält häufig Pflanzenreste, deren Structur noch deutlich erkennbar ist und zuweilen kleine Muschelabdrücke, die theils zu *Posidonia minuta Gdf.* theils zu den *Myaciten* v. Schlottheim's zu zählen sind. Zugleich mit dem Kohlenletten kommen schwache Schichten eines schwarzen kohlehaltigen Kalksteins vor, der ebenfalls die genannten Versteinerungen bemerken lässt. In diesem Hohlweg waren durch die starken Gewitterregen und Wolkenbrüche am 26. Mai desselben Jahres einige Veränderungen herbeigeführt und namentlich ein Wasserriss gebildet worden, in welchem die Lettenkohle ganz frisch aufgeschlossen war. An diesem Punkte untersuchte ich die Lettenkohle und den mit ihr auftretenden schwarzen Kalkstein, welcher letztere hier an einer Stelle ganz mit Schwefelkies imprägnirt war und auf der Oberfläche kleine aber sehr deutliche Exemplare von *Myacites musculoides* v. Schloth. zeigte, die aus Schwefelkies bestanden. Mit dieser Schicht zusammen fanden sich im Kohlenletten mehrere Knollen, die beim Aufschlagen Schwefelkiese z. Th. in Pentagondodekaëdern krystallisirt zeigten, und das merkwürdige Stück, das zum grossen Theil aus gediegenem Eisen besteht.

Dieses Stück hatte ein Gewicht von beinahe 40 Grammen und besteht aus verschiedenartigen Theilen. Das gediegene Eisen kam zuerst durch Anschlagen des Stückes zum Vorschein, welches sodann, um so viel als möglich Verlust zu vermeiden, an derjenigen Seite, deren Gestalt sich am meisten einer Ebene näherte, angeschliffen wurde. Es musste hier erst eine gegen zwei Linien dicke Kruste durchgeschliffen werden, ehe metallisches Eisen zum Vorschein kam.

Die Gestalt des ganzen Knollens ist durchaus unregelmässig, etwas länglich, von der einen Seite ein wenig abgeplattet, und mit hervorragenden Ecken und Zacken. Die Form des gediegenen Eisens, so weit sie sich aus den entblössten Stellen erschliessen lässt, ist ebenfalls sehr unregelmässig und von zackiger Form und enthält im Innern Räume die theils hohl, theils von demselben Mineral erfüllt sind, welches die Kruste bildet. Das Eisen ist sehr weich und geschmeidig und von heller, in das

Silberweisse fallender Farbe, wie das Meteoreisen, mit dem es aber in anderer Hinsicht durchaus keine Gemeinschaft hat.

Die Kruste, die das Ganze umgiebt, ist von eisenschwarzer Farbe, braunschwarzem Strich und ziemlich grosser Härte, so dass sie Glas ritzt. Sie ist zum Theil sphäroidisch nach den Formen des Eisens abgesondert und wiederum durch Querabsonderungen in polyëdrische Stücke gesondert, die eine gewisse Regelmässigkeit zeigen. Die Kruste ähnelt in Farbe, Strich und andern Eigenschaften sehr manchen Magneteisensteinvarietäten. An einigen Stellen lässt diese Kruste an Absonderungsflächen Spuren von pfauenschweifigen Farben erkennen.

Aeusserlich ist die schwarze Kruste grossentheils mit einem dünnen Ueberzug von kohlensaurem Kalk und braunem Eisenoxyd bedeckt.

Das spec. Gewicht des Ganzen ist 5,24. Die Mengen der einzelnen näheren Bestandtheile ist nicht bestimmbar, da die schwarze Kruste fein zertheiltes metallisches Eisen enthält und in Folge davon ein dem Ganzen fast gleiches spec. Gewicht besitzt. Die mit einigen Splittern der Kruste vorgenommene Bestimmung ergab nämlich das spec. Gewicht = 5,16.

Sowohl das Eisen als die schwarze Kruste werden stark vom Magnet angezogen. Polarität zeigt sich nur sehr schwach an einigen Stellen.

Die chemische Analyse, welche mein Freund L. Brückner, früher Assistent am akad. Laboratorium zu Leipzig, mit einigen Proben des Eisens und der Kruste vornahm, ergab die folgenden Resultate.

Eine Hauptfrage war die: ob das Eisen Nickel enthalte? weil ein Nickelgehalt immer als Kriterium für Meteoreisen gegolten hat. Einige Stückchen des metallischen Eisens wurden in Salpeter-Salzsäure gelöst, das Eisen durch Ammoniak daraus gefällt und abfiltrirt und hierauf die farblose Flüssigkeit mit Schwefelammonium versetzt. Es zeigte sich nicht der geringste schwarze Niederschlag. Von Nickel ist also keine Spur darin enthalten.

Die schwarze Kruste, welche das Eisen umgiebt, wurde weiter geprüft. Die abgetrennten Stücke der Kruste waren nicht homogen; sie bestanden hauptsächlich aus schwarzem Eisenoxydul, dem an der Aussenfläche etwas gelbes Eisenoxydhydrat

anhing und im Innern derselben zeigten sich einzelne Metallflittern.

Die ganzen Brocken wurden über Schwefelsäure getrocknet und sodann in einem Glasröhrchen erhitzt, wobei neutrales *Wasser* ausgeschieden wurde.

Eine Löthrohrprobe mit Phosphorsalz zeigte reine *Eisenreaction*.

Etwas von der gepulverten Substanz mit Salpetersäure gekocht und hierauf mit etwas Bleisuperoxyd versetzt verursachte eine rosenrothe Färbung der Flüssigkeit, durch Spuren von *Mangan* bedingt. Dasselbe wurde auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter an einer äusserst geringen grünen Färbung erkannt.

Die gepulverte Substanz mit Salzsäure behandelt, zur Trockne eingedampft und wieder mit Salzsäure gelöst hinterliess eine geringe Menge *Kieselerde*.

Die salzsaure Lösung gab mit Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag, entsprechend dem *Eisenoxydul*, mit Schwefelcyankalium eine rothe Lösung, bewirkt durch *Eisenoxyd*.

Chlorbaryum erzeugte in der salzsauren Lösung keine Fällung, ebensowenig molybdänsaures Ammoniak, es war also weder Schwefelsäure, noch Phosphorsäure vorhanden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung entstand nur eine Fällung von Schwefel, dagegen beim Hinzufügen von Ammoniak und Schwefelammonium ein schwarzer Niederschlag, der sich leicht in Salzsäure löste.

Die salzsaure Lösung der Substanz mit etwas Salpetersäure gekocht und mit Kali übersättigt lieferte einen braunen Niederschlag und ein alkalisches Filtrat, welches mit Chlorammonium versetzt einen sehr geringen weissen, flockigen Niederschlag von *Thonerde* gab. Der braune Niederschlag wurde zur nochmaligen Prüfung auf Nickel mit kohlensaurem Ammoniak längere Zeit digerirt und das Filtrat davon mit Schwefelammonium versetzt, wobei wiederum keine Spur von Nickel gefunden wurde.

In der vom Ammoniakniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde keine Kalkerde, dagegen eine sehr geringe Spur Talkerde wahrgenommen.

Es wurden also im Ganzen nachgewiesen: *Eisen, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kieselsäure*, Spuren von *Mangan, Thonerde, Talkerde* und *Wasser*.

Die gänzliche Abwesenheit von Schwefel wurde durch die Proben mit Sicherheit, die Abwesenheit von Phosphorsäure, Nickel etc. durch die erwähnten Proben dargethan.

Eine quantitative Analyse wurde wegen der ungleichen Zusammensetzung der verschiedenen Stellen der Kruste und der Unmöglichkeit, die näheren Bestandtheile gehörig zu sondern, für eine nutzlose Arbeit gehalten und auf die Bestimmung der Kieselerde und des Eisengehaltes in der Kruste beschränkt, dagegen auf eine Trennung des Eisenoxydes und Eisenoxyduls, so wie auf Bestimmung des Wassers etc. gar nicht eingegangen.

Die Kieselerde bestimmte sich zu 3.75 p. C., die Menge des Eisenoxydes (dem Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd zusammengenommen entsprechend) zu 95.63 p. C.

Auf Kohlenstoff wurde keine weitere Untersuchung angestellt, da das beim Auflösen des Eisens in Säuren sich entwickelnde Wasserstoffgas ziemlich geruchlos und der ungelöst bleibende geringe Rückstand farblos war. Uebrigens wäre auch bei der sparsam zu verwendenden Menge der Substanz eine scharfe Bestimmung eines kleinen Antheils von Kohlenstoff, wenn wirklich ein solcher vorhanden sein sollte, nicht möglich gewesen, auch wäre der Nachweis einer kleinen Menge von Kohlenstoff ohne wesentliches Interesse, da das Eisen in dem stark kohlehaltigen Kohlenletten aufgefunden wurde.

Das eben beschriebene Stück gediegenen Eisens ist keineswegs das erste, welches die Keuperformation von Mühlhausen geliefert hat, denn schon vor mehreren Jahren fand Dr. N. Gräger in Mühlhausen unter einer Anzahl Eisenoxydknollen, die er in der Nähe des Kahlen Kopfes, etwa eine Meile von dem Fundorte meines Stückes gesammelt hatte, einen Knollen, der beim Aufschlagen einen Eisenkern von Haselnussgrösse zeigte. Leider wurde dieses Stück, welches auch mehrere Andre seiner Zeit gesehen zu haben sich erinnerten, nicht gehörig beachtet und scheint verloren gegangen zu sein.

Die zahlreichen Eisenerzknollen, die durch die Keuperformation der Umgegend von Mühlhausen zerstreut sind, stehen jedenfalls in wesentlichem Zusammenhange mit dem Vorkommen von gediegenem Eisen.

An manchen Stellen, z. B. bei Körme, sind sie in solcher Menge vorhanden, dass man sie gesammelt und nach den zunächstliegenden Harzer Eisenhütten verfahren hat.* Die meisten dieser Knollen haben rundliche oder nierenförmige Gestalten von Erbsen- bis Faust-Grösse und bestehen aus dichtem Rotheisenstein, der zuweilen Spuren von conzentrischer Struktur zeigt. Der Bruch ist kleinmuschlig, die Härte meist 6 und darüber, das spec. Gewicht beträgt bald mehr, bald weniger als 5. Farbe: eisenschwarz, an abgeriebenen Stellen starker Metallglanz; Strich meist bräunlichroth. Zuweilen zeigen sich schwach-magnetische Stellen.

Am zahlreichsten finden sich diese Eisensteinknollen in den bunten Thonen und Mergeln der Keuperformation, an deren Entblössungen und in deren Nähe sie auf den Aeckern oft zu Tausenden zersreut liegen.

Dass diese Knollen in genetischen Beziehungen zu dem gediegenen Eisen stehen, wird nicht allein durch die Uebereinstimmung vieler Eigenschaften wahrscheinlich, sondern auch aus der Art und Weise des Vorkommens. Beide gehören der Keuperformation an; nur bestehen die Knollen, die sich in den bunten Thonen und Mergeln finden, meist ganz aus Eisenoxyd, während wir in den kohlehaltigen Schichten metallische Stücke und Schwefelkiese antreffen, die, wenn nicht durch den Einfluss der Kohle allein hervorgerufen, so doch wenigstens durch denselben vor Zersetzung und Oxydation bewahrt wurden.

Auf welche Weise und in welchem Zustande die Eisenoxydmassen in die bunten Thone und Mergel gelangten, ist eben so räthselhaft und unerklärlich, als das Vorkommen des gediegenen Eisens im Kohlenletten; und der in Gesellschaft des Eisens vorkommende Schwefelkies lässt uns ebenfalls bezüglich seiner Entstehung noch ziemlich im Dunkeln, wennschon es nicht mehr zu bezweifeln ist, dass er unter dem Einflusse von Kohle, von organischen Stoffen oder irgendwelchen andern Ursachen, durch Reduction, ohne heftige Wärmeentwickelung gebildet wurde. Die

Chemie hat bis jetzt auf experimentellem Wege eine solche Reduktion nicht hervorbringen können und bis zur Lösung dieses Problems wird die vollständige Erklärung dieser Erscheinung ausgesetzt bleiben müssen.

Dass indessen eine solche Reduktion in der Natur vorkommt, sind wir nicht allein anzunehmen genöthigt, um die zahlreichen Vorkommnisse von Schwefelkies in Braunkohle und sedimentären Kalksteinen erklären zu können, sondern es wird uns auch unmittelbar und durch direkte Beobachtungen bewiesen. Ich erinnere in dieser Beziehung nur an die von Meineke in Sümpfen beobachtete Schwefelkiesbildung. —

Dass ähnliche Reduktionen auch zur Bildung regulinischer Metalle und sogar solcher, von denen es wegen ihrer elektropositiven Eigenschaften scheinbar am wenigsten zu erwarten ist, führen können, geht aus der merkwürdigen Thatsache hervor, welche Bahr in einem Aufsatze über „Gediegenes Eisen, in einem sogenannten versteinerten Baume gefunden", mitgetheilt hat (Vergl. dieses Journ. Bd. 54 (1851). p. 194.)

XXII.

Beschreibung eines Ozonometers.

Von

H. Osann.

Aus d. Verhandlung. der Würzb. phys. med. Gesellschaft. Vom Verf. mitgetheilt.

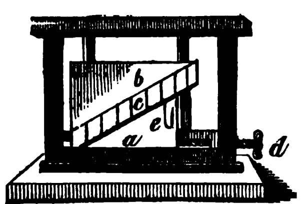
Ich habe bei einer meiner früheren Untersuchungen die Thatsache aufgefunden, dass bei einer Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in Wasser bei Anwendung von Platinelektroden durch den Strom nur Zink am Metallpol, hingegen Ozon-Sauerstoff am Säurepol ausgeschieden wird. Diese Beobachtung führte mich auf den Gedanken, Mischungen von Ozon-Sauerstoffgas und atmosphärischer Luft in bestimmten Verhältnissen auf Jodkaliumstärke einwirken zu lassen, um aus den verschiedenen erhaltenen Reactionen eine Skale zu einem Ozonometer zu Stande zu bringen. Zu dem Ende sollten Mischungen beider

Gase in procentigen Verhältnissen unter einer Glasglocke auf Papiere einwirken, welche mit Jodkaliumstärke von bestimmter Zusammensetzung bestrichen waren. Bei der Ausführung der Versuche zeigte es sich jedoch, dass die Wirkungen unter der Glasglocke ausserordentlich schwach waren im Verhältniss zu denen in freier Luft. Die Ursache hievon ist leicht zu erkennen. In einem geschlossenen Raume sind die wirkenden Theile bald verbraucht, hingegen treten im Freien zu den zuerst wirkenden immer wieder neue Theile hinzu, welche durch die fortwährende Bewegung der Luft hinzugeführt werden. Ich gab daher dies Verfahren auf und schlug einen anderen Weg ein. Es ist dies derselbe, den man früher bei Errichtung unserer ersten Hygrometer verfolgt hat. Er besteht darin, ein Maximum und Minimum der Reaction auszumitteln und zwischen diesen beiden Punkten eine Skale zu errichten. Das Minimum fand ich, indem ich Papierstreifen, bestrichen mit Jodkalium-Stärke*), eine Stunde lang im Freien der Einwirkung der Luft aussetzte, das Maximum, indem ich mehrere Nächte hindurch auf ein solches Papier die Luft einwirken liess, bis seine Farbe nicht mehr an Intensität zunahm. Ich sage mit Fleiss mehrere Nächte, weil am Tage durch Einwirkung des Lichtes die Farbe der Papiere durch Bleichung geschwächt wird.

Sowohl nach den Beobachtungen von Schönbein als den meinigen ist die Reaction des atmosphärischen Ozon-Sauerstoffs am stärksten zur Winterszeit, wenn Schneewolken am Himmel sind und es zwischen durch schneit. Diese Zeit wurde gewählt, um die verschiedenen Reactionen hervorzubringen. — Ich habe in dieser Zeit die nicht unzubeachtende Beobachtung gemacht, dass, wenn die Reactionspapiere beschneit werden, eine jede Schneeflocke da, wo sie auffällt, eine besondere Reaction hinterlässt, so dass das Papier fleckig aussieht. — Um die Zwischenstufen zwischen den beiden Endpunkten zu erhalten, wurden Reactionspapiere 3, 6, 9, 12, 18 und 24 Stunden der Einwirkung der atmosphärischen Luft im Freien ausgesetzt. Hierdurch erhielt ich Anhaltungspunkte, um eine Skale von 9 Graden zu errichten. Die Reactionen wurden durch Farbenmischungen nachgeahmt und

*) Die Zusammensetzung, siehe weiter unten.

so gegenseitig gesteigert und geschwächt, dass ein gleichmässiger Verlauf vom Minimum nach dem Maximum stattfand.



Um die Skale bequem handhaben zu können, ist folgende Einrichtung getroffen worden. — Auf einem Gestell von Holz sind zwei Brettchen in verticaler Richtung so angebracht worden, dass, wenn das eine a horizontal bewegt wird, das andere b in verticaler Richtung sich hebt. Auf dem Brettchen b sind nun längst der unteren Kante die Papierstreifchen c befestigt, welche verschieden gefärbt die Skale des Instruments bilden. Das Papier von geringster Färbung ist zur rechten Hand. Die Skale beginnt demnach von der rechten Seite. Auf dem Brettchen a, welches horizontal mittelst der Schraube d bewegt wird, ist bei e ein kleiner, unten umgebogener Draht angebracht, so dass ein Stückchen Papier zwischen ihm und der Rückwand eingeklemmt werden kann. — Um Beobachtungen anzustellen, ist es zuvörderst nöthig, die reagirende Flüssigkeit von einer bestimmten Zusammensetzung zu bereiten. Ich stelle sie auf folgende Weise dar. Es werden 32 Gran Stärke mit 32 Gran destillirten Wassers befeuchtet und damit zusammengerieben. Hierauf werden 4 Unzen destillirten Wassers zum Kochen gebracht, zu Obigem gesetzt und damit zusammengerieben. Dann werden 3 Gran Jodkalium hinzugesetzt und die Flüssigkeit nochmals bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird dann die Flüssigkeit in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas gegossen und darin zum Gebrauch aufbewahrt. Mit dieser Flüssigkeit wird nun auf folgende Weise verfahren. Es wird ein Streifen ungeleimtes Papier, ich bediene mich hierzu des schwedischen Filtrirpapiers, 3″ lang und 1″ breit in der Mitte der Länge nach umgebogen, und in einem kleinen cylindrischen Gläschen mit einem Stöpsel so befestigt, dass es an demselben, wie die Etiquette eines Arzneiglases herabhängt. Ohngefähr ½ dieses Papierstreifens wird mit besagter Flüssigkeit, nachdem sie vorher geschüttelt worden ist, befeuchtet und dann der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Wegen des bleichenden Einflusses des Lichtes müssen die Papiere zur Nachtzeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden. Ich habe sie gewöhnlich den Abend um 7 Uhr ins Freie gebracht, und dann

den anderen Morgen um dieselbe Zeit beobachtet. Das Papier, auf welchem die Reaction stattgefunden hat, wird dann bei e eingeklemmt und durch Hin- und Herbewegen des Brettchens mittelst der Schraube d wird seine Stelle in der Skale fixirt und sein Grad bestimmt. Da man das Wesen des Ozons noch so wenig kennt, so könnte wohl die Behauptung aufgestellt werden, es sei noch zu früh, ein Messinstrument für dasselbe zu gründen. Hierauf kann jedoch erwiedert werden, dass die Erkenntniss des Wesens einer Erscheinung auf einer Progression beruht, die noch nirgends ihr Ende erreicht hat, eine Reaction aber eine feststehende Thatsache ist, die wohl verschieden ausgelegt, aber nicht umgestossen werden kann. Geben wir übrigens in die Geschichte der Wissenschaft zurück, so lehrt sie, dass sehr frühzeitig, so wie man nur einigermassen mit den Wirkungen eines Wesens bekannt wurde, Messinstrumente für dasselbe gegründet wurden. Es hat sich hierbei öfters gezeigt, dass die anfänglichen Einrichtungen der Typus der nachher verbesserten geblieben sind. — Als einen solchen Ausgangspunkt für später verbesserte Einrichtungen wünsche ich, dass das vorliegende Ozonometer angesehen werde.

XXIII.

Ueber den krystallisirbaren Stoff des Blutes.

Von

C. G. Lehmann.

Meine frühere Mittheilung *über die Natur der aus dem Inhalte der farbigen Blutzellen hervorgehenden Krystalle* hat von mehreren Seiten nicht vollen Glauben gefunden, da „der Eindruck", den sie auf manche Forscher machten, nur „der von Mineralsalzen" war. Folgender Bericht meiner weitern über diesen Gegenstand angestellten Versuche möge trotz ihrer Unvollständigkeit vorläufig nur dazu dienen, meine Belege der früher ausgesprochenen Behauptung beizufügen, dass diese Krystalle im Wesentlichen nur aus einer organischen Substanz bestehen.

Was zunächst die Bedingungen der Bildung solcher Krystalle

betrifft, so wage ich jetzt um so weniger auf eine nähere Erörterung derselben einzugehen, als die dabei obwaltenden Verhältnisse mir selbst noch nicht ganz durchsichtig geworden sind. Vorläufig nur so viel, dass die *Verdunstung*, welche man nach ihrer Entstehungsweise unter den Deckplättchen für ein wesentliches Moment ihrer Bildung halten musste, *ohne allen Einfluss* auf die Genesis dieser Krystalle ist. Im Gegentheil ist gerade die Verdünnung des Blutes mit Wasser ein nicht unwichtiges Mittel zur Herbeiführung der Krystallisation.

Hätte auch nicht die directe Analyse der Krystallsubstanz ihre grosse Armuth an Mineralstoffen erwiesen, so würden schon die grossen Mengen aus dem Blute ausscheidbarer, krystallinischer Materie gegen deren mineralische Natur sprechen. In folgenden Fällen, wo ich unter mehrfacher Modification der Bedingungen die Krystallisation herbeiführte, erhielt ich bei quantitativer Bestimmung der Krystallmengen folgende Zahlen an vollkommener und trockner Substanz:

1) 15,25 Grm. Meerschweinchenblut lieferten = 0,2428 Grm. od. 1,592 p. C.
2) 24,56 „ „ „ = 0,9860 Grm. od. 4,106 p. C.
3) 16,54 „ „ „ = 0,9105 Grm. od. 5,501 p. C.
4) 16,00 „ „ „ = 1,0273 Grm. od. 6,421 p. C.
5) 16,77 „ „ „ = 1,1792 Grm. od. 7,031 p. C.
6) 18,38 „ „ „ = 1,1937 Grm. od. 6,494 p. C.
7) 21,90 „ „ „ = 1,2610 Grm. od. 5,758 p. C.

Die Verschiedenheit dieser Zahlen rührt lediglich von der Verschiedenheit der Bedingungen her, unter welchen in den einzelnen Fällen die Krystallbildung herbeigeführt wurde. Sieben Theile krystallisabeln Stoffs in 100 Theilen Blut dürfte aber noch keineswegs die höchste Zahl für den Gehalt des Blutes an dieser Materie sein; soviel geht aber selbst aus diesen Bestimmungen hervor, dass jene Substanz einer der Hauptbestandtheile des Bluts und insbesondere der Blutkörperchen ist. Wenn aber die

äusseren Bedingungen einen so sichtlichen Einfluss auf die Menge der sich ausscheidenden Krystalle ausüben, so darf man ihre Bildung doch nicht einer Zersetzung im gewöhnlichen Sinne des Wortes zuschreiben; denn in der grossen Mehrzahl der Fälle war die Bildung der Krystalle bereits eine Stunde nach der Tödtung des Thiers vollendet.

Um zunächst festen Boden für fernere Untersuchungen zu gewinnen, habe ich mich bei den quantitativen Bestimmungen zunächst auf das Blut der *Meerschweinchen* beschränkt. Nebenbei sei hier bemerkt, dass das Blut aus Carotiden und Jugularvenen der durch Aether ein wenig betäubten Thiere gesammelt und 3,7 bis 4,3 p. C. ihres Körpergewichts an Blut erlangt wurde.

Was die Form der Krystalle betrifft, so bilden sich zwar, wie bekannt, aus dem Meerschweinchenblute gewöhnlich Tetraëder, indessen erscheinen zuweilen auch Oktaëder und andere Formen des regulären Systems. Ihre Farbe ist sich nicht vollkommen gleich; zuweilen ist sie etwas dunkler, zuweilen heller roth; in seltenen Fällen habe ich sie fast farblos gesehen. Werden die Krystalle längere Zeit unter Wasser bei Luftabschluss aufbewahrt, so pflegen sie eine violette Färbung anzunehmen. An *Aether* und *Alkohol* geben die Krystalle sehr wenig ab (nicht ganz 2 p. C.) In *Wasser* sind sie sehr *schwerlöslich;* wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht, löst sich 1 Th. trockner Krystallsubstanz in ungefähr 597 Th. Wasser.

1) 42,232 Grm. gesättigter Lösung enthielten 0,0712 Grm. od. 0,168 p. C. fest. Subst.
2) 52,638 „ „ „ „ 0,0842 Grm. od. 0,160 p. C. fest. Subst.
3) 15,672 „ „ „ „ 0,0265 Grm. od. 0,169 p. C. fest. Subst.
4) 15,780 „ „ „ „ 0,0245 Grm. od. 0,155 p. C. fest. Subst.
5) 13,122 „ „ „ „ 0,0243 Grm. od. 0,184 p. C. fest. Subst.

Durch *Alkohol* werden die Krystalle in Wasser *unlöslich,* behalten aber ihre Form ziemlich bei; nur erscheinen ihre Flächen meist nicht mehr ganz plan; fast ebenso verhalten sie sich nach allmähligem Erhitzen bis 100°. Solche coagulirte Krystalle waren es jedenfalls, die Reichert auf der Decidua trächtiger

Meerschweinchen gefunden hat. Denn abgesehen davon, dass ich im frischen Uterus solcher trächtigen Thiere (gewiss 20 derselben habe ich untersucht) niemals Krystalle beobachtet habe, so wie auch Bischoff nicht (seiner Schrift über das Meerschweinchenei nach zu urtheilen), so stimmen auch, wie schon Kunde nachgewiesen, die Eigenschaften der löslichen Blutkrystalle nicht mit den von Reichert angeführten Eigenschaften jener Uteruskrystalle überein. Untersucht man jedoch die mit Alkohol behandelten Krystalle mikroskopisch und mikrochemisch, so findet man an ihnen alle die merkwürdigen von Reichert angegebenen Eigenschaften. In verdünnter Essigsäure z. B. quellen sie so auf, dass ihr linearer Durchmesser sich um das 3 bis 4 fache vergrössert; durch Auswaschen oder Neutralisiren der Säure erhalten sie wieder ihr früheres geringes Volumen. Es sind also gewissermassen Afterkrystalle, entstanden durch Coagulation der ursprünglich löslichen, krystallisirten Substanz. Reichert mag daher den Uterus und das Ei vom Meerschweinchen untersucht haben, das einige Zeit in Spiritus gelegen hatte. Er fand die Krystalle nur wenig gefärbt, da in der That durch die Coagulation (mehr durch Alkohol als durch siedendes Wasser) jene Krystalle bedeutend blasser werden.

Die Krystallsubstanz ist ausserordentlich *leicht zersetzbar*, und zwar ebensowohl wenn sie vollkommen aufgelöst ist, als wenn sie unter Wasser bei Zutritt der Luft aufbewahrt wird. Lässt man das frischbereitet hellziegelrothe Krystallsediment 24 bis 48 St. bei mittlerer Temperatur an der Luft stehen, so wird es allmählig kirschroth, schmutzigblauroth und fast schwarz, worauf es zu zerfliessen und sich in der darüber stehenden Flüssigkeit mit dunkelbraunrother Farbe aufzulösen anfängt. Waren die Krystalle jedoch nicht mehr mit andern Blutbestandtheilen gemengt und bestand die darüber stehende Flüssigkeit nur aus der Lösung reiner Krystalle, so bleiben sie unter Wasser oft 8 Tage lang unverändert, bei Luftabschluss noch länger; sie erhalten sich da oft 8 Monate lang, wie mikroskopische Präparate derselben darthun, die in dieser Zeit keine andere Veränderung als jenes Violettwerden erlitten haben. In dem ersten Falle mag daher wohl ein andrer leichter zersetzbarer Blutbestandtheil als Ferment auf sie wirken, was mit der von mir früher gemachten Beobachtung übereinstimmt, dass frisches Blut die

schon 6 St., nachdem es gesammelt wurde, bei mittlerer Temperatur im Vacuo Schwefelwasserstoff entwickelt. Eine Gasentwicklung ist übrigens bei jener Umwandlung der Krystalle nicht zu beobachten, weder im Grossen, noch bei der mikroskopischen Untersuchung; eine Sauerstoffabsorption vermochte ich bis jetzt nur zu beobachten, wenn den Krystallen viel andere Blutbestandtheile beigemengt waren.

Die durch das Mikroskop wahrnehmbaren morphologischen Veränderungen, welche die Krystalle bei ihrer chemischen Umwandlung erleiden, zeigen sich zunächst in einer Verminderung ihrer sonst so scharfen Contouren; dabei wird ihre lebhafte Farbe meist dunkler; sie reflectiren und brechen das Licht weniger stark; zwar bemerkt man meist noch immer ihre tetraëdrische Form, doch werden einzelne Kanten krumm; der ganze Krystall erscheint endlich wie eine hyaline, lockre, gallertartige Masse, die ziemlich viel Klebrigkeit zeigt, eine Eigenschaft, welche den frischen unversehrten Krystallen gänzlich abgeht.

Natürlich unterliegt die Krystallsubstanz auch der Zersetzung, wenn sie sich in vollständiger Auflösung befindet; jedoch gilt auch hier, dass eine reine Lösung weit langsamer diesem Processe unterliegt, als eine solche, die noch andere Blutbestandtheile beigemengt enthält. Immer beginnt die Zersetzung von der Oberfläche der Flüssigkeit, was leicht daraus zu ersehen ist, dass die reine Krystalllösung, welche Pfirsichblüthfarbe zu haben pflegt, zunächst von der Oberfläche her dunkelroth und minder durchsichtig wird, bis endlich die ganze Flüssigkeit diese Eigenschaften angenommen hat. Diese nicht geringe Zersetzbarkeit der Krystallsubstanz, wenn sie gelöst ist, war auch der Grund, weshalb von mir erst mancher vergebliche Versuch angestellt werden musste, ehe die Lösungsfähigkeit der krystallisirbaren Materie in oben mitgetheilter Weise ermittelt wurde; denn sehr oft fand ich weit mehr feste Substanz in Lösung, als oben angegeben; es zeigten sich dabei die erheblichsten Differenzen, die nur einem verschiedenen Grade bereits eingetretener Umwandlung zugeschrieben werden konnten.

Die wässrige Lösung der reinsten Krystalle, welche übrigens keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigt, ist in der Hitze *gerinnbar*. Bei +62° C. fängt die Lösung an, zu opalisiren, bei 63,05

wird die Coagulation vollendet. Gleich den bekannten, coagulirten Proteinkörpern ist das Coagulum schwer zu filtriren.

Durch *Aether* wird die wässrige Lösung nicht coagulirt; mit dem gleichen Volumen absoluten *Alkohols* versetzt wird die Flüssigkeit nur opalisirend.

Durch kalte, concentrirte *Salpetersäure* werden die Krystalle dunkel, ja fast schwarz gefärbt, beim Erwärmen lösen sie sich jedoch, erst gelb werdend, ziemlich leicht zu einer gelben Flüssigkeit auf. Die wässrige Lösung der Krystalle giebt mit Salpetersäure eine sehr bedeutende weisse Fällung.

Salzsäure und *Schwefelsäure* bewirken, gleich der Essigsäure, in der wässrigen Lösung keine Trübung, wohl aber verwandeln sie ihre Pfirsichblüthfarbe in ein blasses Braungelb. Die trocknen Krystalle werden von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure nicht gelöst, sondern backen zu einer schwärzlichen, klebrigen Masse zusammen.

In *Essigsäure* löst sich der krystallisirbare Stoff ziemlich leicht mit gelber Farbe auf; aus dieser Lösung wird er durch gelbes so wie durch rothes *Blutlaugensalz* in Flocken gefällt. Bei *Neutralisation* der essigsauren Lösung scheidet sich ein schmutzig blassgelber Niederschlag aus.

Aetzkali wandelt blos die lichtrothe Farbe der Lösung in ein schmutziges Gelb um, ohne sonst eine sichtliche Veränderung zu bedingen. In concentrirter Kalilauge sind die Krystalle unlöslich, dagegen lösen sie sich sehr leicht in *Aetzammoniak* und zwar zu einer pfirsichblüthfarbenen Flüssigkeit auf; dies ist daher das einzige Lösungsmittel nächst Wasser, welches die Farbe der gelösten Krystalle nicht verändert. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Essigsäure die Substanz in Flocken präcipitirt und zwar schon, wenn die Flüssigkeit bei allmähligem Säurezusatz noch alkalisch reagirt.

Chlorgas entfärbt die Flüssigkeit fast augenblicklich und präcipitirt weisse Flocken. Jodwasser änderte nur die Farbe der Flüssigkeit.

Salmiak, gelbes und rothes Blutlaugensalz (d. h. ohne Essigsäurezusatz), Chlorcalcium, Chlorbaryum und selbst neutrales essigsaures Bleioxyd lassen die Lösung völlig unverändert. *Basisch essigsaures Bleioxyd* bewirkt nur eine Opalescenz, wäh-

ıd durch Zusatz von Aetzammoniak schmutzigweisse Flocken 'ällt werden.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt eine kaum bemerkbare ›alescenz.

Quecksilberchlorid giebt blos im Ueberschuss zugesetzt einen ıisslichen Niederschlag, der sich in etwas mehr Krystalllösung hr leicht wieder auflöst; dabei bleibt die Farbe der Flüssigkeit verändert, während andere Metallverbindungen, wie Eisenchlo- l und Zinnchlorür, die auch keine Fällungen bewirken, die rbe wenigstens mehr in Gelb umwandeln.

Schwefelsaures Kupferoxyd scheidet erst nach einiger Zeit ıen blassgrünlichen Niederschlag aus.

Salpetersaures Quecksilberoxydul so wie *doppeltchrom- ures Kali* bewirkten erhebliche weisse Niederschläge. Das illon'sche Reagens gab die bei Proteinkörpern gewöhnliche ›action.

Während sonach in dem Verhalten gegen einige Reagentien e Krystallsubstanz die auffallendste Analogie mit den eiweiss- tigen Stoffen zeigt, unterscheidet sie sich doch durch die In- fferenz gegen andere Reagentien von jeder bekannten Protein- ›rbindung.

Auch das *Verhalten in der Hitze* unterscheidet diesen örper von den meisten bekannten eiweissartigen Stoffen; wie ese fängt er zwar auch an, bei 160° bis 170° sich zu zer- ›tzen; er entwickelt auch den sogenannten hornartigen Geruch, doch in weit minderem Grade als diese; er bläht sich ebenfalls ark auf, entwickelt aber soviel beim Entzünden stark leuchtende ämpfe, als ob Fett verbrannt würde.

Viel vergebliche Versuche sind von mir über den Gehalt ieser Substanz an *Krystallwasser* angestellt worden; da die rystalle nicht luftbeständig sind, so lässt sich schwer bestimmen, enn sie gerade lufttrocken sind und doch nicht bereits einen heil ihres Krystallwassers verloren haben; das Mikroskop nützt ierbei wenig, da einerseits das zur Wasserermittlung bestimmte 'aterial meist sehr ungleich abgetrocknet ist und andrerseits ›r Grad der Verwitterung der Krystalle unter dem Mikroskop hne Anwendung von Wasser schwer zu erkennen ist. Zwar rhielt ich in zwei völlig übereinstimmenden Versuchen 19,9 p. C. s Wassergehalt der lufttrocknen Krystalle, doch schwankt der-

selbe mehrern andern Versuchen nach zwischen 15 und 16 p. C. Bemerkenswerth ist übrigens, dass die im Vacuo über Schwefelsäure ausgetrocknete Substanz im Luftbade bei 120 p. C. nichts mehr an Gewicht verliert.

Dagegen ziehen die vollkommen ausgetrockneten Krystalle an mässig feuchter Luft bei ungefähr + 15° C. im Mittel von 5 (zwischen 11,114 und 11,273 schwankenden) Versuchen 11,195 p. C. Wasser an. Demnach würde die lufttrockne Substanz noch 10,06 p. C. hygroskopisches Wasser enthalten.

Was den Gehalt der Substanz an *Mineralbestandtheilen* betrifft, so ist derselbe bis zu einem gewissen Grade variabel; ein Verhältniss, welches von dem verschiedenen Eisengehalte oder vielmehr von der Verschiedenheit des Gehalts der Krystalle an rothem Pigment abhängt. Die Resultate der quantitativen Bestimmungen sind folgende:

1) 1,5380 Grm. trockner Substanz hinterliessen = 0,0195 Grm. od. 1,269 p. C. lichtgelbrother, lockerer Asche.
2) 0,5225 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0045 Grm. od. 0,861 p. C. weisslichgrauer lockerer Asche.
3) 0,2620 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0023 Grm. od. 0,878 p. C. weisslichgrauer lockerer Asche.
4) 0,3379 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0041 Grm. od. 1,213 p. C. gelblicher lockerer Asche.
5) 0,9410 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0107 Grm. od. 1,137 p. C. gelblicher lockerer Asche.
6) 0,7745 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0090 Grm. od. 1,162 p. C. gelblicher lockerer Asche.
7) 0,6588 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0049 Grm. od. 0,744 p. C. grauer lockerer Asche.
8) 0,6851 „ trockner Substanz hinterliessen = 0,0055 Grm. od. 0,803 p. C. grauer lockerer Asche.

Diese Asche enthält zuweilen gegen 45 p. C. *Eisenoxyd* neben *Phosphaten;* der lösliche Theil derselben ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und enthielt weder kohlensaure Alkalien noch Chlornatrium oder Chlorkalium.

(A. d. Ber. d. königl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1853.)

XXIV.

Ueber die natürliche Familie der *Rubiaceae*.

Von

Prof. F. Rochleder.

(A. d. Sitzungsberichten d. kais. Akad. d. W. zu Wien.
Jahrg. 1852. 1. Heft.)

Als ich vor neun Jahren bei einer Untersuchung mehrerer Flechtenarten die Bemerkung machte, dass die darin enthaltenen Säuren etwas Gemeinschaftliches in ihrer Zusammensetzung besitzen, beschloss ich, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, und eine grössere Anzahl von Pflanzen ein und derselben natürlichen Familie zu untersuchen.

Ich begann im November 1843 mit der Untersuchung der Kaffeebohnen und bin, mit kürzeren Unterbrechungen, bis zu diesem Augenblicke in der angedeuteten Richtung thätig gewesen.

In den Annalen der Chemie von F. Wöhler und J. Liebig Bd. 66, S. 28, habe ich im Jahre 1848 eine Notiz veröffentlicht, welche den Plan und Umfang dieser Arbeit ersichtlich machen und den Stand unserer Kenntnisse, wie er vor Beginn derselben war, darlegen sollte.

Ich verweise hier nur deshalb auf diese Notiz, weil sie am besten geeignet sein dürfte, zu zeigen, wie wenig Thatsachen damals bekannt und sichergestellt waren, die eine Beantwortung der Frage erlaubten:

„In welchem Zusammenhange stehen die Pflanzen, welche einer natürlichen Familie angehören, unter einander in Hinsicht ihrer Zusammensetzung?" oder was dasselbe ist:

„Hängt die Aehnlichkeit der Pflanzen einer natürlichen Familie in Rücksicht ihrer Form von einer Aehnlichkeit in der Zusammensetzung ab?"

Vermuthungen über diesen Gegenstand sind zu wiederholten Malen geäussert worden. Ich führe als Beleg dafür hier nur die Worte von Berzelius*) an: „Wahrscheinlich sind in den

*) Lehrbuch der Chemie von J. Berzelius, aus dem Schwedischen übersetzt von Wöhler. III. Bd., 2. Abth., S. 747. Dresden 1828.

Pflanzen der gleichen natürlichen Pflanzengruppen gemeinschaftliche Bestandtheile enthalten, und in den Unterabtheilungen dieser wieder andere, für jede Unterabtheilung gemeinschaftliche, und es ist wahrscheinlich, dass diese Stoffe in dem Ganzen in einem bestimmten Verhältnisse zu dem natürlichen Pflanzensysteme stehen, welches demnach die sicherste, wissenschaftliche Grundlage für die Aufstellung der specielleren, chemischen Produkte des Pflanzenreiches abgeben würde. Aber die Wissenschaft ist noch nicht zu dem Grade von Entwickelung gekommen, dass sich auf das natürliche System Etwas bauen liesse, denn die Anzahl von untersuchten Pflanzen und entdeckten Stoffen ist so gering, dass der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen den zerstreuten Theilen noch gänzlich fehlt."

Auch Liebig hat diese Ansicht getheilt: in Geiger's Handbuch sind die organischen Basen nach den natürlichen Familien, in denen sie vorkommen, eingetheilt, und gelegentlich erwähnt Liebig, dass die Pflanzensäuren, von denen man bereits eine grosse Anzahl kennt, wohl die charakteristischen Bestandtheile der verschiedenen Pflanzenfamilien sein mögen.

Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Meconsäure und Chelidonsäure, das Vorkommen der Valeriansäure in *Sambucus nigra* und *Viburnum opulus*, und andere derlei vereinzelte Thatsachen konnten als ein Beweis für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansichten gelten, es blieben aber immer des Beweises bedürftige Ansichten, wenn sie auch geistreich, wie Alles, was von jenen Männern ausging, genannt werden mussten.

Ich glaube, mir ein kleines Verdienst dadurch erworben zu haben, dass ich durch die vorliegende Arbeit die Richtigkeit dieser Ansichten bewiesen und einen Stein zu jenem Gebäude getragen habe, dessen ganze Grösse bereits von jenen Männern geahnt wurde.

Ich weiss sehr wohl, dass diese Arbeit nicht frei von Mängeln ist, die zu vermeiden leider nicht in meiner Macht ge[illegible] war.

[illegible]s wäre wünschenswerth gewesen, von den untersuchten [illegible]n dieselben Theile zur Untersuchung zu verwenden, wo [illegible] alle Theile dieser Pflanzen. Es war aber unmöglich, [illegible]al hiezu beizuschaffen. So wurden von *Cephaëlis* [illegible] und *Chiococca racemosa* die Wurzel, von *Coffea*

arabica die Samen, von andern Pflanzen die Rinde, von wieder andern das Kraut untersucht. Ich konnte mir trotz aller Bemühungen keine Blätter von *Cinchona* oder *Coffea* oder *Cephaëlis* verschaffen, u. s. w. Ich muss es also der Zukunft überlassen, diese Lücken auszufüllen, die mich vielleicht in Besitz dieser Materialien setzen wird.

In allen diesen Pflanzen kommen Gerbsäuren vor, Körper, die weder bei bestimmten Temperaturen unzersetzt flüchtig sind, noch krystallisirbar, die, mit Basen in Berührung, diese entweder reduciren oder sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft mit ausserordentlicher Schnelligkeit oxydiren. Es war nicht möglich, Silbersalze oder Barytsalze dieser Säuren darzustellen, Salze, aus denen sich die Zusammensetzung mit Leichtigkeit und Sicherheit ermitteln lässt. Es finden sich daher blos Analysen von freien Säuren oder Bleisalzen derselben. Diesem Mangel abzuhelfen stand nicht in meiner Macht. Wenn man sich nicht hätte mit den möglichen Verbindungen begnügen wollen, hätte man diese Stoffe überhaupt ununtersucht lassen müssen. Die Zersetzungsprodukte der aufgefundenen Substanzen wurden überall untersucht, wo es möglich war, sich die dazu nöthige Menge reiner Substanz zu verschaffen.

Als ein ferneres Mittel zur Vermeidung von Irrthümern wurde das öftere Vorkommen derselben Substanz in mehreren Pflanzen oder verschiedenen Theilen derselben Pflanze benutzt. Wenn eine Substanz aus verschiedenen Pflanzen oder Pflanzentheilen, oder aus derselben Pflanze, die in verschiedenen Jahren an verschiedenen Standorten gesammelt war, bei wechselnder Methode der Darstellung dieselben Resultate bei der Analyse gab, glaubte ich berechtigt zu sein, diese Uebereinstimmung nicht dem Zufall zuzuschreiben.

Bevor ich eine kurze Uebersicht der Resultate dieser Arbeit gebe, deren Details der kais. Akademie in einzelnen Abhandlungen von Zeit zu Zeit vorzulegen ich die Ehre hatte, muss ich meinen verbindlichsten Dank für die namhaften Summen sagen, womit diese Arbeiten unterstützt wurden, ohne welche eine Vollendung dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Auch kann ich nicht umhin zu erwähnen, dass nur durch den Fleiss und die Ausdauer der Herren Dr. Hlasiwetz und R. Schwarz, so wie des Dr. E. Willigk, verbunden mit sel-

seiner Unermüdlichkeit und Gewissenhaftigkeit, die Vollendung dieser Arbeit innerhalb der Zeit, in welcher sie ausgeführt wurde, möglich war.

In dem Bewusstsein, dass nichts verabsäumt wurde, was man thun konnte, der Wahrheit so nahe zu kommen als möglich, glaube ich, dass die gewonnenen Resultate einiges Vertrauen verdienen. Was die gemachten Folgerungen und Schlüsse anbelangt, so dürfte sie, als die Ergebnisse einer neunjährigen Thätigkeit, als das Resultat von mehr als tausend Elementaranalysen, wohl nicht mit Recht der Vorwurf treffen, sie seien am Schreibtische [illegible] Ausgeburten einer müssigen Phantasie.

1. In dem Samen von *Coffea arabica* sind ausser etwas ätherischem Oel und Legumin, Kaffeegerbsäure, Viridinsäure, Citronsäure und Caffein enthalten.

2. In der Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* findet sich Ipecacuanhasäure, Pectinsäure, Gummi, Stärke, etwas Fett und Emetin.

3. In der Wurzel der *Chiococca racemosa* ist Kaffeegerbsäure, Caincasäure und Emetin (?) nachgewiesen.

4. In der Rinde von *Portlandia grandiflora**) (*China nova [illegible]*) ist Chinovagerbsäure, Chinovaroth, Gummi, Chinasäure und Chinovasäure enthalten, nebst Gummi.

5. Die Rinde von *Cinchona scrobiculata* enthält Chinagerbsäure, Chinaroth, Chinasäure, Chinovasäure, Cinchonin, [illegible] und Chinin.

6. In dem Kraute von *Asperula odorata* ist Aspertannsäure, Rubichlorsäure, Citronsäure, Coumarin und Catechin (?) enthalten.

7. In dem Kraute der *Rubia tinctorum* ist Rubitannsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure enthalten.

8. In der Wurzel der *Rubia tinctorum* findet sich Rubichlorsäure, Citronsäure, Ruberythrinsäure, Pectinsäure, Alizarin, Purpurin und Zucker.

*) Herr Prof. Dr. Martius in Erlangen hatte die Güte mir zur Be[illegible] der Rinde, welche zu der Untersuchung des Herrn Dr. Hlasi[illegible] hatte, Muster zuzusenden. Es ergab sich, dass es die [illegible] war, die von *Portlandia grandiflora* abstammt.

9. In dem Kraute von *Galium verum* findet man Galitannure, Rubichlorsäure und Citronsäure. Die beiden letzteren Subnzen sind nebst kleinen Mengen Gerbsäure auch in *Galium arine* nachgewiesen.

Die Pectinsäure ist nur in zwei Pflanzen, der *Cephaëlis ecacuanha* (Wurzel) und *Rubia tinctorum* (Wurzel) aufgenden worden; sie kann daher nicht als charakteristischer Beandtheil der Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceae* betrachtet erden. Dasselbe gilt von dem Coumarin, welches nur in der *sperula odorata* (Kraut) nachgewiesen werden konnte.

Von den organischen Basen muss dasselbe gesagt werden; vier Pflanzen sind Basen enthalten, in *Cephaëlis Ipecacuanha* Wurzel), *Chiococca racemosa* (Wurzel), *Coffea arabica* (Samen) nd *Cinchona scrobiculata* (Rinde); in den übrigen konnten eine organischen Basen entdeckt werden. Alle untersuchten flanzen der Familie der *Rubiaceae* enthalten eine Säure, welche n wässriger Lösung

a) durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wird;

b) durch Kali an der Luft unter Sauerstoff-Aufnahme braun wird;

c) vierzehn Aequivalente Kohlenstoff und acht Aequivalente Wasserstoff enthält, und wechselnde Mengen von Sauerstoff, dessen Gehalt von 6 Aequivalenten bis 10 steigt;

d) alle diese Säuren, so weit sie in dieser Beziehung untersucht sind, werden durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und Sauerstoff oder Wärme zersetzt, liefern unter Verlust von zwei Aequivalenten Kohlenstoff und eben so viel Aequivalenten Wasserstoff ein Zersetzungsprodukt, das auf zwölf Aeq. Kohlenstoff sechs Aeq. Wasserstoff enthält. Der Sauerstoff beträgt fünf oder sechs Aeq. in diesen Produkten.

Diese Säuren bilden eine fortlaufende Reihe; ich setze sie, ihrem Sauerstoffgehalte nach, von der sauerstoffärmsten bis zur uerstoffreichsten unter einander. Einige davon besitzen bei rschiedenen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung.

Ipecacuanhasäure = $C_{14}H_8O_6$ in der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha*.

Kaffeegerbsäure	$= C_{14}H_8O_7$	in den Samen von *Coffea arabica* und der Wurzel von *Chiococca racemosa*.
Chinovagerbsäure	$= C_{14}H_8O_7$	in der Rinde von *Portlandia grandiflora*.
Aspertannsäure	$= C_{14}H_8O_8$	in d. Kraute d. *Asperula odorata*.
Rubitannsäure	$= C_{14}H_8O_9$	in d. Kraute d. *Rubia tinctorum*.
Chinagerbsäure	$= C_{14}H_8O_9$	in der Rinde von *Cinchona scrobiculata*.
Galitannsäure	$= C_{14}H_8O_{10}$ (?)	in dem Kraute des *Galium verum*.

Die Kaffeegerbsäure zerfällt durch höhere Temperatur in Brenzcatechin, $C_{12}H_6O_4$, Kohle und Wasser. Durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Kali entsteht $C_{12}H_6O_5$.

Die Chinovagerbsäure zerfällt durch Einwirkung von Säuren in Zucker und Chinovaroth $= C_{12}H_6O_5$.

Die Aspertannsäure liefert durch Behandlung mit Säuren einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_6$.

Die Chinagerbsäure liefert durch Zersetzung an der Luft Chinaroth, $C_{12}H_7O_7 = C_{12}H_6O_6 + HO$.

Die Gerbsäuren des *Galium verum* und *aparine*, und der Blätter der *Rubia tinctorum* sind in so kleiner Menge in diesen Pflanzentheilen enthalten, dass es selbst bei Bearbeitung von grossen Mengen unmöglich war, sich hinreichendes Material zur Untersuchung von Zersetzungsprodukten zu verschaffen. Die Ipecacuanhasäure ist ebenfalls bis jetzt nicht in dieser Richtung untersucht.

Aus dem hier Angeführten stellt sich heraus, dass alle untersuchten Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceae* eine Gerbsäure von der allgemeinen Formel $C_{14}H_8O_n$ enthalten. Diese Formel lässt sich mit Rücksicht auf die Zersetzungsweise dieser Körper schreiben $\left.\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_n$.

Alle untersuchten Rubiaceen, welche in die Abtheilung der *Stellatae* gehören, enthalten neben der charakteristischen Gerbsäure in allen ihren untersuchten Theilen Rubichlorsäure und ...nsäure. Die Rubichlorsäure schliesst sich, ihrer Zusammensetzung nach, an jene Gerbsäuren unmittelbar an; sie enthält

Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse. Ihre Formel ist $C_{14}H_8O_9$, sie zerfällt durch die Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur in Ameisensäure und Chlorrubin, so dass ihre Formel demgemäss $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2\,H_2\end{matrix}\right\} O_9$ geschrieben werden kann. In ihren Eigenschaften aber weicht sie von jenen Gerbsäuren gänzlich ab, sie wird durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt u. s. w.

Die Citronsäure muss für einen charakteristischen Bestandtheil der *Stellatae* gehalten werden, aus demselben Grunde, der die Rubichlorsäure zu einem charakteristischen Bestandtheil dieser Gruppe macht. Schreibt man das Hydrat der Citronsäure $= C_{12}H_6 + O_{12}$, so repräsentirt sie ein Glied der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2\,H_2\end{matrix}\right\} On$.

So wie die *Stellatae* neben der charakteristischen Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2\,H_2\end{matrix}\right\} On$ die analog zusammengesetzte, in ihren Reactionen abweichende Rubichlorsäure und Citronsäure enthalten, so ist in den untersuchten Cinchonaceen die Gerbsäure begleitet von Chinasäure und Chinovasäure. Die Chinasäure $C_{14}H_6O_8$ schliesst sich wie die Rubichlorsäure in Hinsicht ihrer Zusammensetzung an die Gerbsäuren aller Rubiaceen von der Formel $C_{14}H_8On$ an, weicht aber ebenfalls in allen Reactionen von ihnen ab. Die Stelle der Citronsäure der Stellaten ist in dieser Gruppe durch eine Säure ausgefüllt, die wie die Citronsäure zwölf Atome Kohlenstoff enthält, ihre Formel ist $C_{12}H_9O_3$.

In den echten Kaffeegewächsen, *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Coffea arabica* und *Chiococca racemosa* ist neben der Gerbsäure $C_{14}H_8On$ kein gemeinschaftlicher charakteristischer Stoff enthalten. In den Samen von *Coffea arabica* ist die Citronsäure der Stellaten, obwohl in unbedeutender Menge, in der *Chiococca racemosa* (Wurzel) ist die Chinovasäure der *Cinchonacea*, mit Kohlehydrat gepaart, als Caïncasäure enthalten, in der Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* fehlen beide Säuren. Der grosse Gehalt an Stärke und Gummi, welche die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ theilen, ist hier vielleicht als Vertreter der Citronsäure zu betrachten. Citronsäure (wasserfrei) mehr zwei Aequivalenten Wasser

$= C_{12}H_7O_{13}$ ist Stärke oder Gummi, in dem 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Aequivalente Sauerstoff ersetzt sind.

Stellen wir die Pflanzen dieser drei Gruppen mit ihren charakteristischen Bestandtheilen neben einander, so erhalten wir folgende tabellarische Uebersicht:

Rubiaceae.

I. Stellatae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2H_2\end{matrix}\right\} O_n$. n=8 od. 9 oder 10.	Rubichlorsäure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2H_2\end{matrix}\right\} O_9$.	Citronsäure $C_{12}H_6O_{12}$.

II. Cinchonaceae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2H_2\end{matrix}\right\} O_n$. n=7 od. 9.	Chinasäure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\C_2H_2\end{matrix}\right\} O_8$.	Chinovasäure $C_{12}H_9O_3$.

III. Coffeaceae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\\ldots\end{matrix}\right\} O_n$. n=6 od. 7.	fehlt.	Citronsäure = $C_{12}H_6O_{12}$ oder Chinovasäure = $C_{12}H_9O_3$ oder Gummi und Stärke = $C_{12}H_{10}O_{10}$.

[illegible]e Menge der charakteristischen Gerbsäure in den Gruppen anbelangt, so findet sich die grösste

Menge derselben in den Coffeaceen und Cinchonaceen, obwohl zum grössten Theile schon verändert durch die Einflüsse, denen die Pflanzentheile ausgesetzt wurden, ehe sie zu uns gelangen. In den Stellaten ist die Menge derselben sehr gering, namentlich im *Gallium aparine* und den Blättern der *Rubia tinctorum*.

Wenn wir diese Gerbsäuren in Betreff ihres Sauerstoffgehaltes betrachten, so zeigt sich, dass dieser am grössten ist in den Pflanzen, welche den kälteren Himmelsstrichen angehören, wie Stellaten, oder auf bedeutenden Höhen wachsen, wie die Cinchonen, die 4000 bis 8000 Fuss über der Meeresfläche auf den Anden wachsen, während der Sauerstoffgehalt gering ist in den Gerbsäuren der Pflanzen, die den heissen Klimaten angehören, wie *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Coffea arabica* und *Chiococca racemosa*. Während in den Stellaten die Gerbsäuren 8 bis 10 Aequivalente Sauerstoff enthalten, haben die echten Kaffeegewächse in ihren Gerbsäuren nur 6 bis 7 Aequivalente. Es geht also bei höherer Temperatur die Desoxydation weiter als in kälteren Klimaten.

Wenn wir diejenigen Pflanzen betrachten, die neben einer Gerbsäure noch eine Säure von der Formel $C_{14}H_8O_n$ enthalten, so zeigt sich, dass diese Säuren nur um ein Aequivalent Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, so dass durch Ausscheidung von einem Aequivalente Sauerstoff die eine Säure in die andere übergehen könnte. Ihre verschiedenen Eigenschaften und ihre verschiedenen Zersetzungsweisen zeigen hinreichend, dass hier nicht von verschiedenen Oxydationsstufen eines Radicals die Rede sein kann. Ich setze hier die Säuren, die in einer und derselben Pflanze enthalten sind, neben einander.

Die Gerbsäuren in *Portlandia grandiflora* $C_{14}H_8O_7$ kann aus der Chinasäure $C_{14}H_8O_8$, die Chinasäure $C_{14}H_8O_8$ der *Cinchona scrobiculata* kann aus der Chinagerbsäure $C_{14}H_8O_9$, die Aspertannsäure $C_{14}H_8O_8$ der *Asperula odorata* kann aus der Rubichlorsäure $C_{14}H_8O_9$, die Rubichlorsäure in *Galium verum* $C_{14}H_8O_9$ kann aus der Galitannsäure $C_{14}H_8O_{10}$ durch Austreten von einem Aequivalente Sauerstoff gebildet werden.

Die Rubitannsäure der *Rubia tinctorum* kann geradezu in die isomere Rubichlorsäure übergehen.

Das Vorkommen von Säuren mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff, wie Citronsäure und Chinovasäure neben den Säuren der Formel $C_{14}H_8O_n$, so wie andererseits die Leichtigkeit, womit die Säuren, die 14 Aequivalente Kohle enthalten, in Körper mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff übergehen, scheint mir es wahrscheinlich zu machen, dass diese Säuren mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff das Material sind, aus dem die Säuren mit 14 Aequivalenten Kohlenstoff gebildet werden, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, eine Gerbsäure aus Citronen- oder Chinovasäure darzustellen.

Wenn das Hydrat der Citronensäure $C_{12}H_6O_{12}$ ein Aequiv. Ameisensäure aufnehmen und Sauerstoff abgeben würde, wäre die Bildung der Gerbsäuren der Rubiaceen damit gegeben. Citronsäure $= C_{12}H_6O_{12} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} = C_{14}H_8O_{16}$.

$C_{14}H_8O_{16} - O_6 = C_{14}H_8O_{10}$ (?) der Gerbsäure von *Galium verum*.

$C_{14}H_8O_{16} - O_7 = C_{14}H_8O_9$ der Rubichlorsäure der *Stellatae* oder Gerbsäure der Chinarinde und der *Rubia tinctorum*.

$C_{14}H_8O_{16} - O_8 = C_{14}H_8O_8$ der Chinasäure der Cinchonaceen oder der Gerbsäure von *Asperula*.

$C_{14}H_8O_{16} - O_9 = C_{14}H_8O_7$ der Kaffeegerbsäure oder der Gerbsäure der Chinanova-Rinde.

$C_{14}H_8O_{16} - O_{10} = C_{14}H_8O_6$ der Gerbsäure der Ipecacuanhawurzel.

In eben dieser Weise könnte die Chinovasäure $C_{12}H_9O_3$ durch Aufnahme von Oxalsäure und Sauerstoff in diese Säuren übergehen. $C_{12}H_9O_3 + C_2O_3 = C_{14}H_9O_6$. Wenn ein Aequivalent Wasser ausgeschieden wird, entsteht $C_{14}H_8O_5$, welche Gruppe mit einem Aequivalente Sauerstoff verbunden die Ipecacuanhasäure, mit zwei Aequivalenten Sauerstoff die Kaffeegerbsäure u. s. w. bilden könnte.

Dass die Chinovasäure fähig ist, andere Verbindungen in sich aufzunehmen, zeigt die Untersuchung der Caïncasäure, die Chinovasäure ist, gepaart mit einem Kohlehydrate, welches die Zusammensetzung de[illegible]säure hat.

$\underbrace{C_{16}\ldots}_{\text{Caïn[illegible]}}$ [illegible] $\underbrace{C_{12}H_9O_3}_{\text{[illegible]ovasäure.}} + C_4H_4O_4$.

Die Rubichlorsäure und ihr Zerfallen in Chlorrubin und meisensäure ist ein Beleg dafür, dass ein Process, wie der ben angedeutete in den Pflanzen wirklich vor sich geht. Die itronsäure $= C_{12}H_8O_{12}$ verliert 7 Aequivalente Sauerstoff und eht in $C_{12}H_6O_5$ über, welches, mit den Elementen der Ameisensäure verbunden, die Rubichlorsäure darstellt.

$$\underbrace{C_{14}H_8O_9}_{\text{Rubichlors.}} = \underbrace{C_{12}H_6O_5}_{\substack{\text{Citrons.}\\ \text{weniger 7 Aeq. Sauerstoff.}}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisens.}}.$$

Bei niederer Temperatur scheint die Desoxydation der Citronsäure sehr unvollkommen vor sich zu gehen. Das Kraut von *Richardsonia scabra,* welche Herr Prof. Kosteletzky im botanischen Garten in den letzten Sommern cultivirte, enthielt unbedeutende Mengen von Gerbsäure, die Wurzel keine Spur davon, dagegen waren Kraut und Wurzel überaus reich an citronsauren Salzen. In ihrem Vaterlande enthält die Wurzel der *Richardsonia scabra* Gerbsäure, wie die *Ipecacuanha amylacea* zeigt, die von dieser Pflanze abstammt.

Vor Beginn dieser Arbeit waren Salicin und Phlorrhizin die einzigen in der Natur vorkommenden bekannten Bestandtheile von Pflanzen, die in Berührung mit Fermenten oder durch Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur in Zucker und einen zweiten Körper sich spalten. Das Salicin zerfällt in Berührung mit Synaptase in Zucker und Saligenin, das Phlorrhizin beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Phloretin.

Zu diesen beiden merkwürdigen Stoffen, mit deren Spaltungsweisen wir durch die Untersuchungen von Piria und Stass bekannt gemacht wurden, sind drei ähnliche Körper hinzugekommen, die Caïncasäure, die Chinovagerbsäure und die Ruberythrinsäure. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt die Caïncasäure in Chinovasäure und Zucker, die Chinovagerbsäure in Chinovaroth und Zucker, die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin.

Schon vor geraumer Zeit ist die Frage aufgeworfen worden, aus welchen Stoffen und auf welche Weise die Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Gummi etc. in den Pflanzen gebildet werden? Die Thatsache, dass Pflanzen die Fähigkeit besitzen, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff auszuscheiden, nachdem sie Kohlensäure und Wasser aufgenommen haben, hatte Liebig

veranlasst, die Bildung der Kohlehydrate aus Säuren anzunehmen. Diese Aufnahme der Kohlensäure und des Wassers, das Austreten von Sauerstoff findet nach und nach Statt, und aus kohlenstoff- und wasserstoffarmen aber sauerstoffreichen Verbindungen entstehen nach und nach immer kohlereichere und sauerstoffärmere Bestandtheile.

Durch die fortschreitende Desoxydation der zuerst gebildeten, an Sauerstoff reichen Verbindungen, denen wir als kräftigen Säuren in den Pflanzen begegnen, ist demnach die Möglichkeit zur Entstehung von Körpern gegeben, die Wasserstoff und Sauerstoff, im Verhältnisse wie im Wasser, enthalten.

So einfach und wahrscheinlich diese Vorstellung über die Entstehung der Kohlehydrate auch ist, wurde sie doch von Einigen nicht als das richtige Bild dieses Vorganges betrachtet. Der Umstand, dass Pflanzen, ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes, nicht nur nicht im Stande sind, Kohlensäure und Wasser zu zersetzen und den Sauerstoff dieser Körper in Freiheit zu setzen, sondern sogar bei Ausschluss des Sonnenlichtes der Einwirkung des Sauerstoffes keinen Widerstand entgegen setzen, eine Oxydation ihrer Bestandtheile erfahren, wie die zur Nachtzeit ausgeschiedene Kohlensäure beweist, wurde gegen obige Ansicht geltend gemacht. Man suchte die Entstehung der Säuren mit dem zur Nachtzeit stattfindenden Oxydationsprocesse in Zusammenhang zu bringen. Die Säuren wären demnach Produkte einer beginnenden Rückbildung, nicht aber Glieder einer aufsteigenden Reihe, die mit der Kohlensäure und dem Wasser beginnt und mit den Kohlehydraten und andern sauerstoffärmeren oder sauerstofffreien Körpern, als fetten und ätherischen Oelen, endet.

In der Angabe von Schleiden, dass die Pflanzensäuren häufig in eigenen Höhlen, in Secretionsbehältern vorkommen, hat man eine weitere Stütze für die Ansicht gefunden, dass die organischen Säuren Oxydationsprodukte allgemein vorkommender Pflanzenstoffe, Secrete im wahren Sinne des Wortes, wären.

Ich glaube, dass die Resultate der vorliegenden Arbeit geeignet sind, der von Liebig ausgesprochenen Ansicht zur Stütze zu dienen, wenn sie auch nicht im Stande sind, sie zu beweisen.

Es hat sich bei diesen Untersuchungen herausgestellt, dass gerade die an verschiedene Basen gebundenen Säuren es sind,

welche die Aehnlichkeit in der Form der Gewächse bedingen. Wären die organischen Säuren Secrete, so würden sie kaum von bedeutendem Einflusse auf die Form der Gewächse sein können.

Wir sehen ferner aus den Resultaten dieser Untersuchung, dass eine fortschreitende Desoxydation wirklich stattfindet, dass in derselben Pflanze Säuren vorkommen, die sich bei gleichem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff von einander durch einen grösseren und kleineren Gehalt an Sauerstoff unterscheiden. Obwohl diese Säuren keinesweges als verschiedene Oxyde eines Radicals angesehen werden können, ist es doch höchst unwahrscheinlich anzunehmen, dass sie nicht durch Desoxydation eine aus der andern entstehen sollten.

Wenn durch fortgesetzte Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, deren Sauerstoff ganz oder theilweise unter Mitwirkung des Lichtes ausgeschieden wird, aus den einfachst zusammengesetzten kohlen- und wasserstoffarmen, sauerstoffreichen Säuren sich nach und nach immer kohlen- und wasserstoffreichere, sauerstoffärmere Verbindungen bilden, so ist es die natürliche Folge, dass complexe Atome entstehen, die durch Veranlassungen zerfallen, denen die minder complexen Atome, aus denen sie entstanden, widerstehen konnten.

Je complicirter die Zusammensetzung einer Materie ist, je höher ihr Atomgewicht, desto leichter zerfällt sie, indem die Elemente, die lose nach vielen Seiten angezogen werden, einer von aussen gegebenen Richtung folgend, sich in neue Gruppen von grösserer Beständigkeit ordnen.

Es entstehen also zuerst Säuren von einfacherer Zusammensetzung und grösserem Sauerstoffgehalt aus diesen complexeren Säuren, die sauerstoffärmer sind. Mit dieser Zunahme ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes mit der Abnahme an Sauerstoff, mit der Vergrösserung ihres Atomgewichtes, verlieren diese Körper theilweise ihren Charakter als Säuren, sie schmecken nicht mehr sauer, sondern zusammenziehend wie die Gerbsäuren, bitter wie die Caïncasäure, oder sind geschmacklos, wie die Ruberythrinsäure.

In gleichem Maasse nimmt ihre Affinität gegen Basen ab, sie werden durch die einfacheren Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen ausgetrieben.

Nachdem diese schwachen complexen Säuren sich gebildet haben, zerfallen sie, z. B. die Caïncasäure in Zucker und einen Bitterstoff, die Chinovasäure, die Chinovagerbsäure und Ruberythrinsäure in Zucker und einen Farbstoff, Chinovaroth und Alizarin.

Dass diese Spaltung in ein Kohlehydrat und einen zweiten Körper auch in dem Organismus der Pflanze vor sich gehe, zeigen die Untersuchungen der Pflanzen. Wir finden in der Wurzel des Krappes die Ruberythrinsäure neben Alizarin und Zucker, die daraus entstanden sind, wir treffen in der Chinanovarinde neben der Chinovagerbsäure das Chinovaroth, die Rinde ist der Gährung fähig durch ihren Zuckergehalt.

Ich glaube nach allem dem, dass die Ansicht von Liebig über die Entstehung der Kohlehydrate der entgegengesetzten vorzuziehen sei, nicht dass die Säuren durch Abscheidung von Sauerstoff und Aufnahme von Kohle und Wasserstoff direkt in Zucker oder Gummi übergehen, sondern in der Weise, dass sie durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff immer complexer werden und endlich in zwei minder complexe Atome zerfallen.

Die Produkte, welche neben dem Kohlehydrate entstehen, können Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w. sein. Auch diese Materien verdanken, wie sich hieraus ergiebt, dem Zerfallen dieser complexen Atome organischer Säuren, ihre Existenz.

Bei dieser Bildung complexer Atome, die noch den Charakter schwacher Säuren besitzen, bleibt jedoch nicht in allen Pflanzen der Process der Desoxydation stehen. Dr. Willigk hat bei einer Untersuchung des *Ledum palustre*, die er im hiesigen Laboratorium begann, einen Stoff gefunden, der eben so wenig als Salicin oder Phlorrhizin, den Charakter einer Säure besitzt, der mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, nebst anderen Produkten ein ätherisches Oel liefert, was in die Classe der zahlreichen Oele gehört, die mit dem Terpentinöl in naher Beziehung stehen. Dr. Hlasiwetz hat in den Samen mehrerer Umbelliferen einen neutralen Körper aufgefunden, der mit salzsäurehaltigem Wasser erwärmt, ein nach Terpentinöl und Lavendel riechendes Oel liefert.

Bei fortgesetzten Untersuchungen wird sich die Anzahl dieser merkwürdigen Körper fortwährend vermehren.

Die Bildung der sauerstoffärmsten Verbindungen und der gänzlichen sauerstofffreien, der ätherischen Oele, geht demnach wie die des Zuckers, der Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w. durch Zerfallen von complex zusammengesetzten Stoffen vor sich, die als Produkte eines fortgehenden Desoxydationsprocesses organischer Säuren unter beständiger Aufnahme von Kohlensäure und Wasser angesehen werden müssen.

Es ergiebt sich hieraus die Wichtigkeit des Studiums der organischen Säuren für die Lehre vom Stoffwechsel in den Pflanzen. Es ist klar, dass von diesem Studium die höher zusammengesetzten Säuren nicht ausgeschlossen werden können, weil sie, wie die Gerbsäuren, nicht krystallisiren, sich leicht zersetzen und keine wohlcharakterisirten Salze mit Basen bilden. So angenehm und erleichternd solche Eigenschaften bei zu untersuchenden Körpern sind, so kann die Schwierigkeit der Untersuchung, wenn sie fehlen, nicht der Grund sein, diese Körper nicht zu untersuchen.

Was die organischen Basen im Allgemeinen und die der Familie der Rubiaceen insbesondere anbelangt, so enthalte ich mich jeder Aeusserung darüber so lange, bis die von Dr. Hlasiwetz begonnene Untersuchung der Chinabasen und die Untersuchung des Emetin vollendet sein werden.

Ich hoffe in kurzer Zeit eine Arbeit über die Familie der Ericineae, Umbelliferae und Synanthereae der kais. Akademie zur Ansicht vorlegen zu können.

Ich trage die Ueberzeugung in mir, dass die organische Chemie für die Botanik und Pflanzenphysiologie das werden kann, was die unorganische Chemie für Mineralogie und Geognosie geworden ist, ein Hülfsmittel bei Diagnosen, ein Hülfsmittel bei Erklärung von Erscheinungen, das vor unzähligen Irrthümern bewahrt.

Durch zahllose Mineral-Analysen sind die Daten gewonnen worden, welche erlaubt haben, die Gesetze des Isomorphismus aufzustellen. Wenn der Mineralog von Feldspath oder Granat spricht, verbindet der Chemiker damit heut zu Tage eine Menge von Begriffen, er ist im Stande, sie in einer chemischen Formel hinzustellen. Man weiss, dass die natürlichen Familien des Mineralreiches Verbindungen bestimmter Säuren sind, mit verschiedenen Basen, dass diese letzteren ganz oder theilweise durch

bestimmte andere Basen ersetzt werden können, ohne dass der Hauptcharakter der Verbindung dadurch verloren geht. Alaun bleibt Alaun, wenn sein Kali durch Ammoniumoxyd, seine Thonerde durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd ersetzt wird. Die Pflanzen einer natürlichen Familie enthalten zwar nicht dieselbe Säure an verschiedene Basen gebunden, aber höchst ähnliche, daher haben sie höchst ähnliche Formen, nicht dieselbe; sie sind nicht isomorph. Es wird eine Zeit kommen, wo der Chemiker mit dem Worte Amentaceae genau so wie mit dem Worte Glimmer bestimmte Begriffe wird verbinden können, wo er im Stande sein wird, durch eine einfache chemische Formel diese Begriffe auszudrücken.

XXV.

Untersuchung der Blätter der *Rubia tinctorum*.

Von

Dr. *Erwin Willigk*.

(Sitzungsber. d. Wiener Akademie.)

Aus Anlass von Rochleder's Untersuchung der Wurzel der *Rubia tinctorum* habe ich in seinem Laboratorium, und unterstützt durch seinen gütigen Rath, die Blätter dieser Pflanze in Arbeit genommen und lege in den folgenden Zeilen die Resultate dieser Untersuchung vor.

Ich fand, nebst geringen Mengen von Kalk, Bittererde und Phosphorsäure, Schwefelsäure, eine eisengrünende Gerbsäure, Citronensäure und Rubichlorsäure.

Gerbsäure (Rubitannsäure).

Eine Portion trocknen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der missfarbige Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt und der unlösliche Theil von der Flüssigkeit abfiltrirt.

Das in Essigsäure gelöste Salz wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, unter Alkohol 0,83 mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit wurde vom Schwefelblei abfiltrirt und nach Verjagung des Alkohols mit viel Wasser gemischt, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wurde abermals mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, im Wasserbade eingedampft.

Die Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine schön grüne, mit Ammoniak eine rothbraune Färbung.

Die Säure wurde im Vacuum getrocknet; sie war sehr hygroskopisch.

Auf diese Weise dargestellt, hinterlässt die Säure noch geringe Mengen von Kalk und Bittererde.

Die Analyse ergab, nach Abzug des unverbrennlichen Rückstandes, folgende Resultate:

0,208 Grm. Substanz gaben 0,328 Grm. Kohlensäure und 0,1105 Grm. Wasser.

Diess, auf 100 berechnet, giebt folgende Zusammensetzung:

			berechnet.	gefunden.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	42,96	43,00
23 „	Wasserstoff	23	5,88	5,89
25 „	Sauerstoff	200	51,16	51,11
		391	100,00	100,00

$$C_{28}H_{23}O_{25} = 2(C_{14}H_{11}O_{12}) + HO,$$

oder im Einklange mit den nachfolgenden Bleisalzen:

$$2(C_{14}H_8O_9) + 7\ aq.$$

Ein Bleisalz der Gerbsäure wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine Portion frischen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der braun gefärbte Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Essigsäure digerirt. Die essigsaure Lösung, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt, wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltrirt mit Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbliche Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0,471 Grm. Substanz gaben 0,199 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

0,397 Grm. Substanz gaben 0,296 Grm. Bleioxyd.

Diess entspricht, auf 100 berechnet, folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
70 Aeq.	Kohlenstoff	420,00	11,71	11,50
50 „	Wasserstoff	50,00	1,39	1,42
55 „	Sauerstoff	440,00	12,26	12,34
24 „	Bleioxyd	2677,44	74,64	74,74
		3587,44	100,00	100,00

Eine einfachere Formel, die ebenfalls sehr nahe mit dem Ergebnisse der Analyse übereinstimmt, ist

$$C_{14}H_{10}O_{11}, 5\,PbO = C_{14}H_8O_9, 3PbO + 2(PbO, HO).$$

Ein zweites Bleisalz wurde folgenderweise dargestellt: Eine Portion frischen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Essigsäure digerirt.

Die essigsaure Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbe Niederschlag im Vacuum getrocknet.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1775 Grm. Substanz gaben 0,130 Grm. Kohlensäure und 0,035 Grm. Wasser.

0,1815 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. Bleioxyd.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
56 Aeq.	Kohlenstoff	336,00	20,13	19,97
33 „	Wasserstoff	33,00	1,98	2,19
37 „	Sauerstoff	296,00	17,73	17,79
9 „	Bleioxyd	1004,04	60,16	60,05
		1669,04	100,00	100,00

$$C_{56}H_{33}O_{37} + 9\,PbO = 4(C_{14}H_8O_9, 2\,PbO) + (PbO, HO).$$

Ein drittes Bleisalz wurde erhalten, indem eine Portion trockenen Krautes ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit so lange mit essigsaurem Bleioxyde versetzt wurde, bis eine Probe

des Niederschlages in Essigsäure vollkommen löslich war; die Flüssigkeit wurde nun von dem entstandenen Niederschlage abfiltrit und vollständig ausgefällt.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt; der gelbe Niederschlag bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,432 Grm. Substanz gaben 0,234 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

0,509 Grm. Substanz gaben 0,3495 Grm. Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	Kohlenstoff	168,00	14,79	14,74
19	„	Wasserstoff	19,00	1,67	1,63
21	„	Sauerstoff	168,00	14,79	14,97
7	„	Bleioxyd	780,92	68,75	68,66
			1135,92	100,00	100,00

$$C_{28}H_{19}O_{21} + 7PbO = 2(C_{14}H_8O_9, 2PbO) + 3(PbO, HO).$$

Citronensäure.

Die Anwesenheit der Citronensäure wurde auf folgende Weise nachgewiesen:

Nachdem der Auszug des frischen Krautes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt war, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit basischessigsaurem Bleioxyde versetzt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, hierauf unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt, um die letzten Spuren von Gerbsäure zu entfernen.

Der in der Essigsäure gelöste Theil wurde von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt, dieser mit Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade stark eingedampft und hierauf unter die Glocke der Luftpumpe gestellt.

Nach einiger Zeit setzten sich in der syrupdicken Flüssig-

keit Krystalle an, die ganz das Ansehen der krystallisirten tronensäure hatten. Es wurde die ganze Masse mit Alk 98% versetzt, von dem geringen unlöslichen Rückstande abfilt und mit alkoholischer Bleizuckerlösung heiss gefällt.

Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, bei 1 getrocknet; er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,175 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. Kohlensäure 0,023 Grm. Wasser.

0,1955 Grm. Substanz gaben 0,1155 Bleioxyd.

Auf 100 berechnet entspricht dies folgender Zusamm setzung:

			berechnet	gefunden.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288,00	16,94	16,96
24 „	Wasserstoff	24,00	1,41	1,45
48 „	Sauerstoff	384,00	22,59	22,51
9 „	Bleioxyd	1004,04	59,06	59,08
		1700,04	100,00	100,00

$$C_{48}H_{24}O_{48} + 9PbO = 4(C_{12}H_5O_{11} + HO) + 9PbO.$$

Nach Abzug des Bleioxydes:

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	41,38	41,45
6 „	Wasserstoff	6	3,45	3,54
12 „	Sauerstoff	96	55,17	55,01
		174	100,00	100,00

$$C_{12}H_6O_{12} = C_{12}H_5O_{11} + HO.$$

Diese Bereitungsart ist die von Heldt angeführte, nach d man stets blos citronsaures Bleioxyd erhält, während nach a deren Bereitungsarten citron-essigsaures Bleioxyd erhalten wur

Rubichlorsäure.

Die Rubichlorsäure ist nebst der Citronsäure in dem N derschlage enthalten, den basisch-essigsaures Bleioxyd in d mit neutralem essigsauren Bleioxyde ausgefällten Auszuge d Krappkrautes erzeugt; in grösster Menge jedoch in der, von di sem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

Ein Bleisalz dieser Säure wurde auf folgende Weise darg stellt: Nachdem das Decoct des Krautes mit essigsaurem Bl oxyde gefällt und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt w wurde es mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Nied schlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewasch und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Flüssi

it vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Verjagung des überhüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt; der Niederschlag von citronsaurem Bleioxyde wurde bei eite gethan, und die abfiltrirte klare Flüssigkeit zur Entfernung er letzten Spuren von Citronensäure mit starkem Alkohol versetzt, worauf sich noch ein weisser Niederschlag erzeugte, der benfalls beseitigt wurde.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde mit viel Wasser gemischt und mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, ierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei bfiltrirte Flüssigkeit reagirte mit Eisenchlorid nicht grün, mit hlorwasserstoffsäure gekocht, zeigte sich ein häufiger Niederhlag von grüner Farbe.

Die Flüssigkeit wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde efällt, der gelbliche Niederschlag auf einem Filter gesammelt, it Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

0,786 Grm. Substanz gaben 0,247 Grm. Kohlensäure und 083 Grm. Wasser.

0,519 Grm. Substanz gaben 0,4154 Grm. Bleioxyd.

Dies giebt in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
28 Aeq.	Kohlenstoff	168,00	8,60	8,56
23 „	Wasserstoff	23,00	1,18	1,19
25 „	Sauerstoff	200,00	10,24	10,21
14 „	Bleioxyd	1561,84	79,98	80,04
		1952,84	100,00	100,00

$$C_{28}H_{23}O_{25}, 14PbO = (C_{14}H_8O_9, 3PbO) + (C_{14}H_8O_9, 4PbO) + 7(PbO, HO).$$

Ein zweites Bleisalz wurde auf folgende Weise erhalten:

Der Auszug des Krautes wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ausgefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, stark eingedampft, hierauf mit Ammoniak vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol warm digerirt, um ihn pulverförmig zu machen, und da er mit Wasser gewaschen, sehr gelatinös die Poren des Filters verstopft, mit Alkohol ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essig-

sauren Bleioxyde versetzt und da kein Niederschlag erfol mit Alkohol 40° gemischt: der entstandene gelblich-graue N derschlag wurde mit Alkohol 40° gewaschen, bei 100° getro net: er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.335 Grm. Substanz gaben 0.207 Grm. Kohlensäure 0.058 Grm. Wasser.

0.231 Grm. Substanz gaben 0.150 Grm. Bleioxyd.

Dies giebt folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

				berechnet	gefunden
140	Aeq.	Kohlenstoff	840.00	16,95	16,85
90	„	Wasserstoff	90.00	1.82	1,92
100	„	Sauerstoff	800.00	16,14	16,30
29	„	Bleioxyd	3225.24	65.09	64,93
			4955.24	100,00	100,00

$C_{140}H_{90}O_{100}$. $29PbO = 10(C_{14}H_8O_9 + HO) + 29PbO$

Nach Abzug des Bleioxydes: $C_{14}H_9O_{10} = C_{14}H_8O_9 +$ H

Wenn man eine Lösung der Rubichlorsäure mit Chlorwass stoffsäure erwärmt, setzt sich ein grünes, in Alkalien mit rot Farbe lösliches Pulver, das Chlorrubin, ab.

Da dieser Körper in der letzten Zeit bereits von Prof. Roc leder und Herrn Robert Schwarz analysirt wurde, finde nicht für nöthig weitere Analysen anzuführen.

Mit Salpetersäure gekocht und stark eingedampft, schied sich nach einiger Zeit aus der Lösung der Rubichlorsäure sch deutlich ausgebildete Krystalle ab. Sie wurden von der Mutt lauge getrennt, in Wasser gelöst, mit Thierkohle gereinigt.

Die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedam der Krystallisation überlassen.

Nach einigen Stunden hatten sich Krystalle gebildet, die ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem chemischen Ve halten mit Oxalsäure identisch waren.

Ein Theil derselben wurde in Wasser gelöst und mit Kal wasser gefällt, der weisse Niederschlag mit Wasser ausgewasch bei 100° getrocknet, zur Bestimmung des Atomgewichtes ang wendet.

0,474 Grm. Substanz gaben 0,1832 Grm. Kalkerde:

Dies auf 100 berechnet giebt:

berechnet	gefunden
38,36	38,40

Bei den Aschenanalysen der *Rubia tinctorum* fand m unbedeutende Mengen von Schwefelsäure. Ich habe die

äure in ziemlich bedeutender Menge in dem wässrigen Auszuge es Krautes dieser Pflanze nebst etwas Phosphorsäure gefunden nd folgenderweise nachgewiesen: das filtrirte Decoct des Kraus wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag ur Entfernung der Gerbsäure mit verdünnter Essigsäure digeirt, der unlösliche Theil auf einem Filter gesammelt, mit Waser ausgewaschen und hierauf mit Schwefelwasserstoff unter Vasser zersetzt.

Ein Theil der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde ach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit reiem Kali versetzt, zur Trockene eingedampft und geschmolzen.

Die Masse wurde hierauf in Wasser gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Baryt versetzt; es eigte sich ein häufiger weisser Niederschlag, der nur zum geingsten Theile in Säuren löslich war; die Flüssigkeit wurde on dem Niederschlage abfiltrirt. In dieser Lösung ist eine geinge Menge Phosphorsäure mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Ein zweiter Theil der ursprünglichen Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, längere Zeit stehen gelassen, es setzten ich in dieser Lösung deutliche Krystalle von schwefelsaurem Kalke ab.

Es ist dies zugleich ein Beweis, dass die Schwefelsäure, ie in der Asche dieser Pflanze gefunden wurde, nicht etwa von Proteïnverbindungen herrührt, sondern, wenigstens zum Theile, als solche in der Pflanze enthalten ist.

Die geringen Mengen frischen Krautes, die mir bei dieser Untersuchung zu Gebote standen, verdanke ich der Güte des Herrn Professors Kosteletzky.

XXVI.
Vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von *Galium verum* und *Galium aparine*.

Von

Robert Schwarz.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad.)

In dem Folgenden erlaube ich mir noch einen Beitrag zu liefern zu der Untersuchung der Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen.

Als weitere Repräsentanten der Unterabtheilung *Stellatae* wurden die obenbenannten zwei Pflanzen gewählt. — Ich habe in ihnen mehrere Stoffe aufgefunden, die auch schon die andern Pflanzen dieser Familie charakterisiren, ausserdem noch eine eigenthümliche Säure, die sich ihrer Zusammensetzung nach ebenfalls der Reihe in dieser Familie aufgefundener Gerbsäuren anschliesst.

Der Gang der Untersuchung war der schon mehrmals beschriebene, den ich hier nur kurz wieder andeuten will.

Die Abkochungen des Krautes wurden zunächst mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der so entstandene grüngelbe Niederschlag enthält viel Citronsäure, wenig Gerbsäure und die andern unorganischen Säuren an Bleioxyd gebunden. Der nachher mit basisch-essigsaurem Bleioxyd entstehende Niederschlag zeigt schon durch seine lebhaft chromgelbe Farbe einen grösseren Gehalt an Gerbsäure. Fällt man, nachdem man ihn von der Flüssigkeit getrennt hat, diese noch mit Ammoniak, so entsteht ein weisslicher Niederschlag, der ausser einer grossen Menge (6) basisch-essigsauren Bleioxydes noch jene schon früher unter dem Namen Rubichlorsäure von Rochleder und mir beschriebene Säure enthält. Es handelte sich nunmehr darum, die Gerbsäure als reine Bleiverbindung zu erhalten, denn es standen mir leider keine andern Behelfe zu Gebote, Stoffe von der eigenthümlichen Natur der Gerbsäuren in andere constante unveränderliche Verbindungen überzuführen, aus denen sich ihre

sammensetzung ermitteln liesse. Dazu kommt die Unfähigkeit d reinen Säuren zu krystallisiren, die Schwierigkeit sie von asser zu befreien, und ihre leichte Oxydirbarkeit, so dass diese iverbindungen zusammengehalten mit den Analysen der Hy- ite allein brauchbar sind, ihre Zusammensetzung in Formeln szudrücken. —

Ihre Zusammensetzung scheint mir, wie schon erwähnt, H_8O_{10} + HO zu sein, und zwar habe ich diese aus den Ana- en der beschriebenen Bleiverbindungen abgeleitet, wobei ich ch hervorheben will, dass diese Verbindungen aus, zu ver- hiedenen Zeiten gesammeltem Galium gleich hervorgegan- n sind.

Um in der eingeführten Nomenclatur fortzufahren, will ich als Galitannsäure bezeichnen.

Galitannsäure.

Zersetzt man den in dem Decoct des Krautes (nach Ent- nung des mit Bleizucker entstehenden Niederschlages) mit sisch-essigsaurem Bleioxyde erzeugten chromgelben, wohlaus- waschenen, lufttrockenen Niederschlag unter starkem Weingeist t Schwefelwasserstoff, entfernt aus der Flüssigkeit den Ueber- huss des Schwefelwasserstoffes sowohl als auch den noch et- igen Gehalt an Citronsäure durch völliges Ausfällen mit Blei- cker, und bindet endlich die Gerbsäure durch Zusatz von siessig an Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag von höngelber Farbe.

Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhält n die reine Säure, deren wässerige Lösung von bitterlich- stringirendem Geschmacke, durch Eisenchlorid dunkelgrün, rch Alkalien und Ammoniak braun gefärbt wird, in Folge ei- r sehr raschen Oxydation.

Neutrales, essigsaures Bleioxyd fällt sie in ganz geringer enge, basisches vollständig mit der erwähnten gelben Farbe.

Essigsaures Kupferoxyd erzeugt einen schmutzigbraunen iederschlag, der aber keine für die Analyse brauchbare Ver- ndung ist.

Gegen die andern Metallsalze verhält sie sich wie die frü- er beschriebenen Gerbsäuren, mit welchen sie überhaupt fast le Eigenschaften theilt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich leicht,

verbrennt mit einem brenzlichen etwas zuckerartigen Geruche. Ihre Zusammensetzung ist, wie schon erwähnt, $C_{14}H_8O_{10} + HO$, und zwar habe ich diese aus den Analysen der beschriebenen Bleiverbindungen abgeleitet, wobei ich nur noch bemerke, dass diese Verbindungen aus mehreren gleichen Bereitungen, die zu verschiedener Zeit angestellt wurden, gleich hervorgegangen sind. — Es müssen aber diese Bleiverbindungen im luftleeren Raume getrocknet werden, weil schon bei 100° sich dieselben grün färben und eine Zusammensetzung mit höherem Sauerstoffgehalte erweisen.

Die hier folgenden Zahlen gehören der Bleiverbindung von der erst erwähnten Bereitungsweise an.

0,620	Substanz	gaben	0,4040	Kohlensäure u. 0,110 Wasser,
0,444	„	„	0,274	Bleioxyd,
0,4035	„	„	0,249	Bleioxyd,
0,986	„	„	0,634	Kohlensäure u. 0,183 Wasser
0,533	„	„	0,331	Bleioxyd.

In 100 Theilen:

			berechnet	gefunden	II.
70 Aeq.	C	420	17,84	17,77	17,53
45 „	H	45	1,91	1,97	2,06
55 „	O	440	18,69	18,53	18,31
13 „	PbO	1450,28	61,56	61,73	62,10
		2355,28	100,00	100,00	100,00

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$3(C_{14}H_9O_{11}, 3PbO) + 2(C_{14}H_9O_{11}, 2PbO).$$

Nach Abzug des Bleioxydes verbleibt für die reine Säure:

In 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
14 Aeq.	C	46,40	46,40
9 „	H	4,91	5,14
11 „	O	48,69	48,46
		100,00	100,00

Die Bleiverbindung nach einer zweiten von der angeführten abweichenden Bereitungsart hatte folgende Zusammensetzung:

0,6750	Substanz	gaben	0,2990	Kohlensäure u. 0,098 Wasser,
0,455	„	„	0,3270	Bleioxyd.

In 100 Theilen:

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	C	168	12,06	12,08
21	„	H	21	1,43	1,53
25	„	O	200	14,45	14,53
9	„	PbO	1003,94	72,07	71,86
			1392,94	100,00	100,00

$$= 2(C_{14}H_8O_{10}, 2PbO) + 5(PbO, HO).$$

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der bleioxydfreien Substanz wie folgt:

In 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
28	Aeq.	C	43,18	42,92
21	„	H	5,39	5,43
25	„	O	51,43	51,65
			100,00	100,00

$$= 2(C_{14}H_8O_{10}) + 5HO$$

Zum Beweise, wie leicht sich die Säure in den Bleisalzen oxydirt, mag die Analyse des Salzes dienen, welches ganz mit denselben Vorsichtsmassregeln bereitet, jedoch bei 100° getrocknet war, dabei war seine Farbe etwas grünlich geworden.

Es gaben 0,631 Substz. 0,5630 Kohlensäure u. 0,1620 Wasser,
0,386 „ 0,1750 Bleioxyd.

Zieht man hievon das Bleioxyd ab, so erhält man für die Säure die Formel $C_{14}H_9O_{12}$.

In 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
14	Aeq.	C	44,44	44,48
9	„	H	4,76	5,17
12	„	O	50,80	50,35
			100,00	100,00

Ich verhehle mir nicht, dass die blosse Zusammensetzung der Bleisalze nur ein schwacher Beweis für die wirkliche Formel der reinen Gerbsäure sei; es bedarf, um diese über allen Zweifel zu erheben, noch der Ermittelung der Zusammensetzung der reinen, isolirten Säure und wo möglich müssten ihre Zersetzungsproducte genau untersucht werden können.

Jedoch diese Vollständigkeit zu erreichen, gebrach es mir an Material. Ich werde aber keinesfalls unterlassen, diesen unerlässlichen Nachtrag zu liefern, sobald mich der nächste Sommer wieder in Besitz von verschiedenem *Galium* gesetzt haben wird.

Citronsäure.

Bei Gelegenheit der Darstellung der gerbsauren Verbindungen hatten mehrere Reactionen die Gegenwart der Citronsäure wahrscheinlich gemacht. Der Weg, der eingeschlagen wurde, um sie mit Sicherheit nachzuweisen und grössere Mengen zu ihrer Erkennung zu erhalten, war in Kurzem folgender: Ein concentrirtes Decoct des Krautes wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ganz ausgefällt, nachdem dieses unreine Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt war, wurde die gewonnene Flüssigkeit mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, die Gerbsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. werden dadurch in unlösliche Verbindungen übergeführt und die etwas gefärbte Lösung des citronsauren Kalkes kann durch sehr verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden. Nach dem Abfiltriren des Gypses wird die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, so hinterbleibt zuletzt eine saure Flüssigkeit, die, im Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingedampft, nach mehrtägigem Stehen kleine, harte, körnige Krystalle erzeugt, deren Gestalt man unter dem Mikroskop als völlig denen der Citronsäure gleich erkennen kann. Es war leicht, sich mit der Lösung dieser Krystalle alle Reactionen der Citronsäure zu verschaffen. — Schlüsslich benützte man dieselbe, um eine Bleiverbindung zu erzeugen, durch deren Analyse ein Beweis mehr für die Identität dieser Krystalle mit Citronsäure gewonnen wurde.

Es ist nur zu berücksichtigen, dass in diesem Falle immer Doppelverbindungen von Essigsäure und Citronsäure mit Bleioxyd erhalten werden, wie Rochleder und Willigk durch directe Versuche nachgewiesen haben.

Das zur Untersuchung angewandte Bleisalz war ein schneeweisses Pulver, gab, wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet, folgende Zahlen:

0,4150 Substanz gaben 0,2620 Kohlensäure und 0,0705 Wasser,
0,3690 „ „ 0,2220 Bleioxyd,
0,2785 „ „ 0,1670 „

Dies giebt auf Procente erhoben C 17,79. H 1,95. PbO 60,1 und 59,96. Zieht man hiervon das Bleioxyd ab, so verbleibt für die hiermit verbundene Säure:

In 100 Theilen:

48 Aeq. C	288	44,65	44,40
29 „ H	29	4,49	4,89
41 „ O	328	50,86	50,71
	645	100,00	100,00

$$= 2 \underbrace{(C_{12}H_5O_{11})}_{\text{Citronsäure.}} + 6 \underbrace{(C_4 H_3 O_3)}_{\text{Essigsäure.}} + HO$$

Rubichlorsäure.

Hat man die Abkochung des Krautes von *Galium* mit ba-sch-essigsaurem Bleioxyde ganz ausgefällt, und setzt zu der m Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit etwas Ammoniak nzu, sammelt den dadurch entstandenen weisslichen, schleimi-n Niederschlag auf einem Filter, zersetzt ihn, wie die vorigen, rch Schwefelwasserstoff und erwärmt die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes t etwas verdünnter Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, so tsteht alsbald in der Flüssigkeit ein grüner Niederschlag, der hr fein vertheilt ist und sich schwierig genug absetzt. Es ist icht, ihn als jenes eigenthümliche Zersetzungsproduct jener ure zu erkennen, die Rochleder und nach ihm Willigk in r *Rubia* (Kraut und Wurzel) nachgewiesen haben und die auch n mir in dem Kraute der *Asperula odorata* aufgefunden wurde.

Sie wurde von Ersteren Rubichlorsäure und der grüne Kör-r selbst Chlorrubin benannt.

Die Menge dieser Säure ist nach der Menge sich ausschei-nden Chlorrubins $C_{14}H_8O_9$ keineswegs gering. Ich hielt es ch für überflüssig, sie, nachdem dieselbe ihren qualitativen enschaften nach vollkommen erkannt war, noch zum Behufe r Analyse zu isoliren oder das sich abscheidende Chlorrubin hmals auf seinen Procentgehalt zu untersuchen.

Die bisher erörterten Körper bilden, mit Inbegriff von Chloro-yll, Stärke, und, den allen Pflanzen überhaupt gemeinsamen ffen, die Hauptbestandtheile der zwei untersuchten Galium-en. Das Mengenverhältniss derselben fand sich jedoch nicht iden Arten gleich gross und so war es namentlich *Galium* m, welches eine bedeutend grössere Menge Gerbsäure ent-als *Galium aparine*, während umgekehrt die Citronsäure

einen viel grösseren Bestandtheil des *Galium aparine* au
machte, bei dem die Menge von Gerbsäure höchst gering war. -
Die Menge der Rubichlorsäure mag nach ungefährer Schätzu
in beiden gleich gross sein.

XXVII.

Notizen.

1) Ueber die Beziehungen zwischen dem mittleren Atomg wichte und der specifischen Wärme der einfachen Körp

(Im Auszuge aus einem Briefe von Ch. Garnier an Arago.)

(*Comptes rendus XXXV*, 278. *Aug.* 1852.)

Die Untersuchungen von Dulong und Petit, und später v Regnault haben gezeigt, dass sich die Atomgewichte der einf chen Körper umgekehrt verhalten wie die specifische Wär derselben, oder, dass man durch Multiplication des Atomgewic in die specifische Wärme für alle einfachen Körper einen co stanten Werth (nämlich 37,5) erhält.

Ferner fand Regnault, dass die Producte aus dem Atom wichte in die specifische Wärme für gleichartig zusammengeset Körper ebenfalls gleich, für ungleichartig zusammengesetzte d gegen verschieden sind.

Nennt man nun aber die Zahl, welche man erhält, we man das Atomgewicht irgend einer Verbindung durch die A zahl der Atome der darin enthaltenen Elemente dividirt, das mi lere Atomgewicht der Verbindung, so erhält man (wie Garni gefunden hat) wenigstens für die binären Verbindungen du Multiplication dieses mittleren Atomgewichts in die specifis Wärme immer Producte, die der Zahl 37,5 sehr nahe komme

Demnach scheinen die einfachen Körper auch in den Ve bindungen, die sie eingehen, ihre specifische Wärme unverä dert zu behalten.

Auch für die Salze der Sauerstoffsäuren findet sich die Gesetz noch ziemlich vollkommen bestätigt; indess erhält m wenn man der Rechnung die von Regnault für die specifisc Wärme dieser Salze gefundenen Werthe zu Grunde legt, dur ngig Producte, die etwas kleiner als 37,5 sind; was da

seinen Grund haben kann, dass die Krystallisation der Salze einen Fehler bei der Bestimmung der specifischen Wärme derselben veranlasst hat.

Ob das Gesetz auf alle zusammengesetzte Körper Anwendung erleidet, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Die Zahl 37,5, der sich das Product aus dem mittleren Atomgewicht in die specifische Wärme mehr oder weniger nähert, ist offenbar keine andere, als das mittlere Atomgewicht des Wassers multiplicirt in die Einheit (d. i. die specifische Wärme des Wassers), also das mittlere Atomgewicht des Wassers selbst; was sich auch ergiebt, da 112,5 das Atomgewicht des Wassers, 3 die Zahl der darin enthaltenen Atome und $\frac{112,5}{3} = 37,5$ ist.

2) *Neue Analysen der Aschen einiger Lycopodiumarten.*

Von H. Ritthausen.

Im 53. Bande d. Journ., pag. 413, habe ich einige Analysen der Aschen von drei Lycopodiumarten veröffentlicht, welche zu dem auffallenden Resultate führten, dass nur *Lyc. complanatum*, nicht aber Lyc. *Chamaecyparissus* und *Lyc. clavatum* Thonerde enthalten. Später machte Aderholdt Analysen der beiden letztern Species bekannt, welche so wenig mit der meinen übereinstimmten, dass ich mich zur Wiederholung meiner Versuche mit frischem Material verpflichtet fühlte. Es bestätigte sich, dass beide Pflanzenspecies sehr reich an Thonerde sind, in der Asche, wie in der wässrigen Abkochung fand ich dieselbe in grosser Menge; meine Analysen waren somit unrichtig. Leider musste ich mich bald überzeugen, dass früher bei der qualitativen Untersuchung eine Verwechselung des Materials stattgefunden hatte, wonach auch die quantitative Bestimmung unter Anwendung der gebräuchlichen Methode, Pflanzenaschen zu analysiren, falsche Resultate liefern musste. Die Thonerde ist zum grössten Theil bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd mit gefällt und demnach als Phosphorsäure berechnet worden; Aehnliches gilt von der berechneten Magnesia. Ich habe nun die Aschen von *Lyc. Chamaecyparissus* und *clavatum* auf's Neue mit möglichster Genauigkeit analysirt und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit, welche mit denen Aderholdt's in der Hauptsache übereinstimmen.

Die zur Einäscherung verwendeten Pflanzen sind von
selbst gesammelt und sorgfältig geprüft, so dass sie nicht
Lyc. complanatum untermengt waren.

Die Analyse geschah ähnlich, wie bei *Lyc. complanat*
Die von Kieselsäure befreite Lösung der Asche wurde mit
moniak übersättigt; der erhaltene Niederschlag wurde getr
net, gewogen und dann mit Kieselsäure und kohlensaurem
tron geschmolzen; er enthielt die ganze Menge der Thon
des Eisens, Mangans, der Phosphorsäure und geringe Me
von Kalk und Magnesia. Das Filtrat diente zur Bestimm
der noch übrigen Mengen des Kalkes, der Magnesia und der
kalien, es enthielt keine Phosphorsäure und nur Spuren
Thonerde. Von der Gegenwart des Natrons habe ich mich
vollständiger Fällung des Kalis durch Platinchlorid überz
Das Chlor war nicht bestimmbar. Aderholdt hält *Lyc. com
natum* und *Chamaecyparissus* für gleich. Jedoch fand ic
schon in ihrem äussern Habitus, in Farbe etc. so bedeu
verschieden, dass sie nur höchst selten mit einander zu
wechseln waren; auch fand ich sie am Kirchberge bei Ho
stein sehr selten neben einander stehend, sondern meist t
weise an ganz verschiedenen Stellen.

Die Analysen sind nach der Menge der Asche berec
welche sich nach Abzug des Sandes und der Kohle ergab.

Lyc. Chamaecyparissus.

1,057 Grm. Asche gaben: (nach Abzug von 0,024
und Kohle)

0,125 $\dddot{Si}$	11,823
0,413 $\dddot{Al}$	39,072
0,0850 $\dddot{Fe}$ u. $\dddot{Mn}$	8,042
0,0733 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,041 $\dot{Ca}$	3,879
0,129 $2\dot{Mg}, PO_5$ = 0,046 $\dot{Mg}$	4,352
0,081 $2\dot{Mg}, PO_5$ = 0,052 PO_5	4,929
0,909 Grm. gaben:	
0,368 ClK u. ClNa, daraus wurde erhalten:	
1,076 $PtCl_2, ClK$ = 0,329 ClK = 0,208 $\dot{K}$	22,881
0,039 ClNa = 0,0207 $\dot{Na}$	2,277
0,809 Grm. gaben:	
0,074 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,025 $\dddot{S}$	3,090
	100,335

Lyc. clavatum.

1,039 Grm. Asche gaben: (nach Abzug von **0,164** Sand Kohle)

0,126 $\dddot{Si}$	12,127
0,215 $\dddot{\bar{Al}}$	20,692
0,058 $\dddot{\bar{Fe}}$	5,582
0,0305 $\dddot{\bar{Mn}}$	3,080
0,072 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,040 $\dot{Ca}$	3,850
0,159 $2\dot{Mg},PO_5$ = 0,057 $\dot{Mg}$	5,486
0,111 $2\dot{Mg},PO_5$ = 0,071 PO_5	6,833
0,539 ClK u. ClNa; daraus wurde erhalten:	
1,602 $PtCl_2,ClK$ 0,490 = 0,309 $\dot{K}$	29,740
0,049 ClNa = 0,026 $\dot{Na}$	2,502
0,926 Grm. Asche gaben:	
0,063 CO_2	6,803
0,090 $\dot{Ba}$, $\dddot{S}$ = 0,0309 $\dddot{S}$	3,307
	100,002

Zur Vergleichung führe ich die frühere Analyse von *Lyc. planatum an.*

Lyc. complanatum.

0,800 Grm. Asche gaben:

0,073 $\dddot{Si}$	9,625
0,290 $\dddot{\bar{Al}}$	36,250
0,034 $\dddot{\bar{Fe}}$ u. $\dddot{\bar{Mn}}$	4,250
0,170 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,0602 $\dot{Ca}$,	7,525
0,120 $2\dot{Mg},PO_5$ = 0,043 $\dot{Mg}$	5,400
0,127 $2\dot{Mg},PO_5$ = 0,082 PO_5	10,250
0.191 ClK = 0,121 $\dot{K}$	15,125
0,106 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,036 $\dddot{S}$	4,500
0,513 Grm. Asche gaben:	
0,022 CO_2	4,290
0,014 ClAg = 0,0034 Cl	0,660
	97,875

Aschenanalysen von Lycopod. Chamaecypariss. und clavat.

Aderholdt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, **111**) hat Asche der genannten Lycopodienarten untersucht, nachdem

sie vorher von anhängenden erdigen Theilen sorgfältigst gerei waren.

Das frische Kraut von Lycop. Chamaecyp. enthält 50 p. Wasser, das bei 100° getrocknete 6,1 p. C. Asche. Der Asch gehalt von Lycop. clavat. betrug 4,7 p. C. des trocknen Kra

Es enthielt in 100 Theilen die Asche von

	Lycopod. Chamaecyp. im März gesammelt	Lycopod. Chamaecyp. im Novbr. gesammelt	Lycopod. clavat.
$\ddot{\underline{Al}}$	51,85	57,36	26,65
$\dddot{Si}$	13,60	12,96	13,94
$\dot{K}$	12,42	11,79	24,19
$\dot{Ca}$	5,41	4,81	7,96
$\dddot{S}$	4,38	3,23	4,90
$\dot{Mg}$	3,97	3,21	6,51
$\ddot{\dddot{P}}$	3,63	2,71	5,36
Mn_3O_4	2,20	2,00	2,53
$\dddot{\underline{Fe}}$	0,76	0,75	2,30
$\dot{Na}$	0,76	0,13	—
Na Cl	1,01	0,96	3,29
K Cl	—	—	2,37

Die beiden Pflanzen waren vom Venusberg in der Nähe Bonn entnommen, einer tertiären Gebirgsformation mit Bı kohlenlagern. Andere daselbst wachsende Pflanzen, wie Ei Fichten und Birken enthalten keine Spur Thonerde.

---

5) *Aschenbestandtheile der Kiefer und Buche.*

Auf einem Basaltabhange in der Nähe von Giessen w G. Heyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 180) im J eine Kiefer und eine Buche aus, liess sie fällen und, fältig vor Einmischung erdiger Verunreinigungen geschützt, Haus schaffen, wo sie einer vorsichtigen Einäscherun einem Ofen, dessen oberes Rohrende eine Trommel zur nahme etwa fortgerissener Asche enthielt, unterworfen wu

Das Resultat der Aschenanalyse ist:

	Buche, Holz mit Rinde.			Kiefer, Holz mit Rinde.		
	Scheitholz.	Prügelholz.	Reisholz ohne Laub.	Scheitholz.	Prügelholz.	Reish. mit Laub.
$\dddot{\bar{F}}e$	0,520	0,268	0,592	0,614	0,736	0,941
$\dot{M}n\dddot{\bar{M}}n$	0,925	1,073	0,592	0,391	0,663	0,277
$\dot{C}a$	39,779	37,861	40,181	50,261	47,504	38,109
$\dot{M}g$	10,080	13,405	9,055	8,431	8,292	9,824
$\dot{K}$	13,168	12,517	11,813	12,232	12,634	14,059
Na	3,095	1,725	1,824	0,441	2,341	1,835
$\dddot{S}i$	6,257	5,526	8,247	2,445	2,721	5,073
$\ddot{\dddot{P}}$	6,052	9,611	10,293	5,051	5,673	11,092
$\dddot{S}$	0,461	0,550	0,986	1,070	1,589	1,603
Cl	0,066	0,053	0,108	0,029	0,092	0,057
$\ddot{C}$	19,597	17,411	16,309	19,035	17,755	17,130
	100,	100,	100,	100,	100,	100,

Berechnet man auf Grund dieser Zahlen und der durchschnittlichen Jahreserträge eines Bodens, wie viel diesem durch die Cultur der Buche und Kiefer an mineralischen Bestandtheilen entzogen werden, so erhält man für 1 Hectare (= 4 hessisch. Morgen) Wald, die Umtriebszeit der Buche = 100 und die der Kiefer = 80 Jahre und den jährlichen Ertrag

	an Scheith.	Prügelh.	Reish.	Stockh.	
der Buche zu	171,4	61,80	88,16	49,20	hess. Cub.-F.
„ Kiefer „	520,24	102,32	117,10	72	

gesetzt, folgendes Ergebniss:

	Buche.					Kiefer.				
	Scheitholz.	Prügelholz.	Stockholz.	Reisholz.	Summa.	Scheitholz.	Prügelholz.	Stockholz.	Reisholz.	Summa.
F̶e	0,0884	0,0265	0,0254	0,1153	0,2556	0,0678	0,0202	0,0094	0,0962	0,1936
Ṁn M̶n	0,1572	0,106	0,0451	0,1153	0,4236	0,0431	0,0182	0,006	0,0283	0,0956
Ċa	6,7754	3,7424	1,944	7.8322	20,294	5,5517	1,3029	0,7683	3,8970	11,5200
Ṁg	1,713	1,3251	0,4917	1,7645	5,2943	0,9313	0,2274	0,1283	1,0046	2,2916
K̇	2,2377	1,2373	0,6423	2,3019	6,4192	1,3511	0,3466	0,1870	1,4377	3,3223
Na	0,5259	0,1706	0,1510	0,3554	1,2029	0,0487	0,0646	0,0067	0,1876	0,3076
S̈i	1,0633	0,5463	0,3052	1,6070	3,5218	0,2701	0,0746	0,0374	0,5188	0,9008
P̈	1,0284	0,95	0,2952	2,0057	4,2793	0,5579	0,1556	0,0772	1,1342	1,9250
S̈	0,0783	0,0544	0,0225	0,1922	0,3474	0,1182	0,0437	0,0167	0,1640	0,3426
Cl	0,0112	0,0052	0,0032	0,0211	0,0407	0,0033	0,0025	0,0004	0,0058	0,0121
C̈	3,3301	1,7210	0,9559	3,1781	9,1852	2,1026	0,4870	0,2917	1,7517	4,6330
	17,0989	9,8848	4,8815	19,4887	51,264	11,0458	2,7433	1,5291	10,2259	25,5442

Aus der Spalte, welche die Summe der entzogenen S[illegible]
angiebt, leuchtet ein, warum in der Waldcultur ein Wechsel

Holzarten nicht nöthig ist, und warum so lange Jahre ein Buchenwald an derselben Stelle gut gedeiht. Die entzogenen Aschenmengen sind, verglichen mit Agriculturgewächsen, nur sehr gering und beschränken sich auch auf die im Boden am reichlichsten vorhandenen Bestandtheile; sie werden durch die abgefallenen Blätter, falls man diese dem Walde lässt, fast wieder ersetzt.

Wollte man, abgesehen von vielen entgegenstehenden Schwierigkeiten, im Walde auch eine Wechselwirthschaft einführen, so würde sich als Folgeholzart für die Kiefer z. B. die Buche gut eignen, weil letztere mehr Mineralbestandtheile braucht, als erstere und diese, ausser dass sie wenig dem Boden entzogen hat, noch eine Moosdecke hinterlässt, welche rüchsichtlich ihres Aschengehaltes das Laub zu vertreten im Stande ist. Die Analyse der Moosdecke, meist aus Hypnum-Arten bestehend, liefert nämlich, verglichen mit dem Laube, folgende Aschenbestandtheile:

	Moos.	Laub.
$\dddot{\bar{\text{Fe}}}$	3,32	0,42
$\dot{\text{Mn}}\dddot{\bar{\text{Mn}}}$	—	2,46
$\dot{\text{Ca}}$	29,50	37,71
$\dot{\text{Mg}}$	7,66	7,89
$\dot{\text{K}}$	12,46	5,10
$\dot{\text{Na}}$	3,84	1,11
$\dddot{\text{Si}}$	22,67	28,47
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{P}}}$	11,24	4,82
$\dddot{\text{S}}$	2,73	1,30
Cl	1,92	0,22
$\ddot{\text{C}}$	4,97	10,55

Diese wie die obigen Analysen sind von Herrn Vonhausen ausgeführt.

---

5) *Einwirkung des Chlors auf die vegetabilischen fetten Oele.*

Leitet man nach J. Lefort (*Compt. rend. XXXV, 734*) in irgend ein vegetabilisches fettes Oel feuchtes Chlor, so erfolgt die Verbindung mit Temperaturerhöhung, aber ohne Explosion; es entwickelt sich Chlorwasserstoff und jedes fortgeführte Aequivalent Wasserstoff wird durch ein Aequivalent Chlor ersetzt. Um

die Verbindung zu erleichtern, bringe ich das fette Oel, welches mit Chlor behandelt werden soll, in ein Fussglas mit dem acht- oder zehnfachen seines Gewichts Wasser zusammen und tauche das Gefäss in ein auf 50 — 80° erhitztes Wasserbad. In dem Maasse, als sich Chlor mit dem Oel verbindet, wird es schwerer und dickflüssiger. Um daher ein ganz gesättigtes Produkt zu erhalten, muss nothwendig das Wasser bei der angegebenen Temperatur erhalten werden.

Das gechlorte Oel ist, wenn man es aus dem Gefäss nimmt, gewöhnlich weiss oder etwas gelblich, undurchsichtig und emulsionartig. Zur Entfernung des Chlorwasserstoffs wasche ich es mit heissem Wasser, dann löse ich es in Aether und giesse diese Lösung in heisses Wasser, welches das Oel ohne Zersetzung niederschlägt. Oft schon nach einmaliger, immer aber nach zweimaliger Behandlung mit Aether reagirt das gechlorte Oel nicht mehr auf Lakmus. Hierauf erhitze ich es in einem Wasserbade auf 120° und im Wasserstoffstrome, bis es kein Wasser mehr enthält. Das vorher undurchsichtige Oel wird eben so klar und durchsichtig als das Oel, welches zur Darstellung gedient hat.

Brom ersetzt in den fetten Oelen der Pflanzen die nämliche Zahl von Wasserstoffäquivalenten, wie Chlor, es reagirt aber viel heftiger; um daher gefährliche Explosionen zu vermeiden, muss man anfangs kaltes Wasser anwenden. Wird das Oel dann dichter als Wasser und dick, so taucht man dann den Ballon in ein heisses Wasserbad.

So dargestellt ist das mit Brom verbundene Oel weiss, undurchsichtig, emulsionartig und dichter als Wasser. Zur Entfernung des Bromwasserstoffes und Wassers wird es wie das gechlorte Oel behandelt.

Beide Oele geben bei vollkommener Sättigung mit Chlor und Brom, wenn sie gehörig gereinigt worden sind, keine Reaction auf diese Elemente.

Ihre wichtigsten Eigenschaften sind folgende:

Sie haben meist eine entschiedene gelbe Farbe; am gewöhnlichsten weder Geruch noch Geschmack, sind alle schwerer als Wasser, besitzen eine viel grössere Consistenz als Wasser, und werden, der Luft ausgesetzt, ziemlich schnell dick.

Werden sie erwärmt, so fangen sie bei 150° an eine bräunliche Farbe anzunehmen; bei 200 oder 210° kommen sie ins Sieden.

In hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt können sie sich eine gewisse Zeit hindurch unverändert erhalten, nach längerer Zeit jedoch nehmen sie einen ranzigen Geruch an und reagiren auf Lakmus.

Nachdem sie sorgfältig gereinigt worden waren, wurden sie der Elementaranalyse unterworfen.

Die Analysen gaben folgende Zusammensetzung:

Oel der süssen Mandeln „ „ bittern „ Rüböl Sesamöl	$C_{20}H_{18}O_4$	$C_{20}H_{17}ClO_4$ $C_{20}H_{17}BrO_4$.
Olivenöl Mohnöl Haselnussöl	$C_{36}H_{32}O_4$	$C_{36}H_{30}Cl_2O_4$ $C_{36}H_{30}Br_2O_4$.
Leinöl Buchenöl	$C_{30}H_{28}O_4$	$C_{30}H_{26}Cl_2O_4$ $C_{30}H_{26}Br_2O_4$.
Hanföl Nussöl	$C_{22}H_{22}O_4$	$C_{22}H_{20}Cl_2O_4$ $C_{22}H_{20}Br_2O_4$.
Ricinusöl	$C_{56}H_{52}O_8$	$C_{56}H_{49}Cl_3O_8$ $C_{56}H_{49}Br_3O_8$.

Aus dieser Zusammensetzung sieht man, dass die von mir analysirten Oele alle 4 Aequiv. Sauerstoff enthalten; das Ricinusöl allein hat eine Formel, welche verdoppelt werden muss; nur zwei, das Hanföl und Nussöl, gehören der Reihe an, deren Zusammensetzung allgemein durch die Formel $C_n H_n O_4$ ausgedrückt ist.

---

6) *Kupfer und Blei mittelst titrirter Lösung von übermangansaurem Kali zu bestimmen.*

Schwarz hat das Verfahren von Margueritte in Bezug auf genaue quantitative Bestimmung des Eisens mittelbar auf die des Kupfers und Bleis, auch auf die der Schwefelsäure anzuwenden versucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 84).

Das *Kupfer* fällt man, so fern dies thunlich, aus seiner Auflösung des Salzes in überschüssigem Kali und neutralem

weinsauren Kali durch Traubenzucker oder Milchzucker, indem man im Wasserbade die Lösung langsam erwärmt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit überschüssiger Eisenchloridlösung und Salzsäure digerirt, wobei das Kupferchlorür sich in Kupferchlorid umändert. Die grüne Lösung filtrirt man in einen grossen Kolben und bestimmt in der verdünnten, ungefähr 30° warmen Flüssigkeit die Menge Eisenoxydulsalz, welche aus dem Eisenchlorid entstanden ist, mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Die Umwandlung des Eisenchlorides geschieht nach folgendem Schema: $\dot{\bar{Cu}}$, $\bar{Fe}Cl_3$ und $HCl = 2\,CuCl$, $2\,FeCl$ und $\dot{H}$, es entspricht also jedes Aeq. gefundenes Eisenoxydulsalz 1 Aeq. Kupfer.

Die Bestimmung des *Blei's* geschieht folgendermaassen: die salpetersaure oder essigsaure Auflösung des Bleioxyds, welche nicht „allzu sauer“ sein darf, wird mit überschüssiger Menge sauren chromsauren Kalis versetzt, wobei alles Bleioxyd als $\dot{Pb}\dddot{Cr}$ sich ausscheidet. Den Niederschlag, gut ausgewaschen, bringt man mit der salzsauren Lösung einer bekannten überschüssigen Menge Eisen zusammen und erwärmt gelinde, wobei sich $\dot{Pb}\dddot{Cr}$ völlig löst, indem die $\dddot{Cr}$ sich zu $\dddot{\bar{Cr}}$ reducirt und das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeht: $2\dot{Pb}\dddot{Cr}$ und $6\dot{Fe} = 2\dot{Pb}$, $3\dddot{\bar{Fe}}$ und $\dddot{\bar{Cr}}$.

Es entsprechen also, wenn in dieser Lösung durch titrirtes übermangansaures Kali die von der bekannten Menge Eisen noch unoxydirt gebliebene Quantität ermittelt und von der erstern abgezogen wird, je 3 Aeq. Eisen, 1 Aeq. Blei.

Die Vorsichtsmassregeln, welche hierbei zu beobachten sind, drängen sich jedem Analytiker von selbst auf, eben so die Bedenklichkeiten in Bezug auf die Ausfällung des $\dot{Pb}\dddot{Cr}$. Der Verf. macht selbst darauf aufmerksam, dass die etwaige Anwesenheit von Wismuthsalz ernstliche Hindernisse jener Bestimmungsweise entgegenstellt, weil das basisch-chromsaure Wismuthoxyd auch sehr leicht sich ausscheidet und nur in so starken Säuren gelöst werden kann, in denen sich auch etwas chromsaures Bleioxyd löst.

Die Bestimmung der Schwefelsäure ist complicirter und erfordert mindestens zwei Filtrationen nebst Auswaschungen. Sie beruht auf dem Ausfällen der Schwefelsäure mittelst eines Ueber-

schusses von einem Bleisalz, dessen Gehalt an Bleioxyd bekannt ist. Eine titrirte Lösung von $\dot{K}\dddot{C}r_2$, von welcher 1 Volum gerade aus 1 Volum der Bleilösung alles $\dot{P}b$ als $\dot{P}b\dddot{C}r$ fällte, wird zu dem Filtrat von dem $\dot{P}b\dddot{S}$ hinzugefügt und in der Flüssigkeit, welche von dem ausgeschiedenen $\dot{P}b\dddot{C}r$ abfiltrirt ist, wandelt man zuerst durch einen Ueberschuss einer titrirten Eisenchlorürlösung die Menge der unzersetzt gebliebenen $\dddot{C}r_2$ in $\dddot{\mathit{C}r}$ und ermittelt schliesslich durch eine titrirte Lösung des übermangan sauren Kalis die Quantität des zur Desoxydirung der Chromsäure verbrauchten Eisenoxydulsalzes.

---

7) *Ueber Bestimmung des Jods.*

F. Penny (Chem. Gaz. Octbr. 1852, p. 392) hat ein den alkalimetrischen Proben ähnliches kurzes Verfahren zur genauen Bestimmung des Jods angewendet, welches auf der Zersetzung der Jodide durch Chromsäure beruht ($3KJ$ und $\dot{K}\dddot{C}r_2$ und $7\dot{H}$ $=$ $3J$, $4KCl$, $\mathit{Cr}Cl_3$ und $7\dot{H}$) und besonders den Fabrikanten des Jodkaliums und Jods zur Beurtheilung des Werthes ihrer Rohprodukte von Nutzen ist.

Man löst 10 Gr. zweifach-chromsauren Kalis in $^1/_2$ Unze kalten Wassers und $^1/_4$ Unze Salzsäure (dem Maass nach) auf. Andrerseits füllt man ein in 100 Th. getheiltes Rohr (Alkalimeter) mit einer Lösung von 50 Grn. Jodkaliums oder der zu untersuchenden Jodide enthaltenden Substanz und setzt nach der bekannten Weise nach und nach von dieser Lösung zu der des chromsauren Kalis so lange vorsichtig hinzu, bis alles $\dot{K}\dddot{C}r_2$ zersetzt ist. Dies erkennt man daran, dass ein Tropfen der Lösung, wenn er mit einem salzsäurehaltigen Gemisch aus frisch dargestelltem Eisenchlorür und Schwefelcyankalium zusammengebracht wird, dieses nicht mehr sogleich roth färbt. Der Quotient aus der Anzahl der verbrauchten Grade in die Zahl 5080 giebt den procentigen Jodgehalt der untersuchten Substanz, denn 10 Gr. $\dot{K}\dddot{C}r_2$ sind äquivalent 25,4 Gr. Jod.

Es sind bei dieser Methode gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten:

1) muss die Lösung des $\dot{K}\dddot{C}r_2$ und der jodhaltigen Substanz

vor Erhitzen gehütet werden, sonst gehen andere Zersetzungen vor sich;

2) es dürfen keine andern Verbindungen vorhanden sein, welche zersetzend auf die Chromsäure einwirken können, wie z. B. in den Kelp-Lösungen Schwefelmetalle, schwefligsaure, unterschwefligsaure und Schwefelcyan-Salze sich befinden. Diese müssen erst durch Salzsäure zerstört werden. Eben so schädlich wirken Eisenoxydul-, arsenigsaure Salze und ähnliche Reductionsmittel;

3) die Lösung von Eisenchlorür und Schwefelcyankalium, welche die Beendigung der Probe scharf angeben soll, muss frei von Eisenoxydsalz sein und wird am besten nur kurz vor ihrer Anwendung erst bereitet, indem man Eisendraht in Salzsäure auflöst.

---

8) *Ueber eine Silberlegirung.*

Bei Behandlung eines südamerikanischen Silbererzes erhielt Germain Barruel (*Compt. rend.* XXXV, 759) einen Regulus, welcher nach der Darstellung und nach seinem glänzenden Weiss reines Silber sein musste. Bei Prüfung der Härte desselben zeigte er jedoch einen solchen Widerstand, dass man nur $^{570}/_{1000}$ reines Silber vermuthen konnte, während ein späterer Versuch 994 Tausendtel nachwies, folglich genügten $^{6}/_{1000}$ fremder Metalle, um der Legirung diese ungewöhnliche Härte zu geben, ohne ihr die Dehnbarkeit zu nehmen.

Die Analyse gab $3^{1}/_{2}$ Tausendtel Eisen, 2 Tausendtel Kobalt und $^{1}/_{2}$ Tausendtel Nickel.

Der Verf. hat diese Legirung dargestellt, und durch Veränderung der Verhältnisse der Metalle Produkte von verschiedener Härte erhalten. Eine der besten enthielt gleiche Theile von diesen drei Metallen.

Diese Legirung dürfte für manche Zwecke sich weit besser eignen, als die bis jetzt gebräuchlichen, namentlich zu Hähnen bei verschiedenen Apparaten und zu Medaillen.

XXVIII.

Einige Bemerkungen über die Zirkonerde.

Von

N. J. Berlin.

Bei der Untersuchung eines neuen Norwegischen Minerals, des Katapleiits, fand Sjögren*) als Hauptbestandtheil eine Erde, die mit der Zirkonerde im Allgemeinen übereinstimmte, aber in der Hinsicht von dieser Erde abweichend war, dass dieselbe von Oxalsäure im Ueberschuss leicht gelöst wurde. Dass aber die Zirkonerde aus ihren Auflösungen durch Oxalsäure vollkommen gefällt wird und der dabei entstandene Niederschlag in überschüssiger Oxalsäure unlöslich ist, wird in allen Lehr- und Handbüchern angegeben. Auf diese Unlöslichkeit der oxalsauren Zirkonerde gründet sich sogar eine Methode zur Reinigung dieser Erde (Dubois und Silveira) von Eisenoxyd durch Kochen des reinen Hydrates mit Oxalsäure.

Ich habe die Erde aus dem Katapleiit mit den Zirkonerden aus Zirkonen von Fredrikswärn, Expailly, Ural und Ostindien so wie aus Ceylonischen Hyacinthen verglichen und dabei gefunden, dass sie sich alle gegen Oxalsäure ganz ähnlich verhalten und von einem Ueberschuss dieser Säure leicht aufgelöst wurden.

Versetzt man eine Auflösung von krystallisirtem Chlorzirkonium (basischem Chloride) tropfenweise mit einer Auflösung von Oxalsäure, so entsteht zuerst ein Niederschlag, der aber beim Umrühren bald verschwindet, weil er in überschüssigem Chlorzirkonium löslich ist. Wird dann mehr Oxalsäure zugesetzt, so

*) Pogg. Ann. 1852. Ergänzungsb. III, 465. Dies. Journ. LV, 298.

wird der Niederschlag bald beständig und vermehrt sich
eine gewisse Menge der Säure zugesetzt worden ist; doch k
auf diese Weise nicht die ganze Menge der Erde niedergeschla
werden, denn der Niederschlag ist auch in freier Chlorwas
stoffsäure etwas löslich. Bei grösserem Zusatz von Oxals
nimmt der Niederschlag allmählich ab und verschwindet l
vollkommen, so dass man eine ganz klare Auflösung bekom
Durch Wärme wird dies beschleunigt. Aus dieser Auflös
wird die Zirkonerde als Hydrat durch Ammoniak vollständig n
dergeschlagen.

Das feuchte Zirkonerdehydrat löst sich bei gewöhnlic
Temperatur nur langsam in einer Auflösung von Oxalsäure a
in der Wärme aber geschieht es leicht und vollständig.

Die aus Chlorzirkonium durch eine abgepasste Menge Ox
säure ausgefällte oxalsaure Zirkonerde ist ein weisser, et
schleimiger Niederschlag, welcher auf dem Filtrum zusamm
backt und nur schwierig ausgewaschen werden kann. Die Z
sammensetzung des bei + 100° getrockneten Salzes entspri
der Formel $\ddot{\bar{Zr}}\bar{C}_2 + \dot{H}$. In Wasser löst sie sich nicht in l
merkenswerther Menge auf, dagegen wird sie leicht und in gros
Menge von einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniumoxyd a
genommen. Daher kommt es, dass der durch dieses Salz
einer Zirkonerdeauflösung erzeugte Niederschlag bei Uebersch
des Fällungsmittels wieder verschwindet. Die gesättigte Auflös
der oxalsauren Zirkonerde in oxalsaurem Ammoniumoxyd trock
zu einer farblosen, klaren, gummiähnlichen Masse ein, die s
in Wasser leicht wieder auflöst. Aus dieser Auflösung sch
Ammoniak alle Zirkonerde als Hydrat nieder.

Das durch Ammoniak niedergeschlagene Zirkonerdehy
zieht, wenn es längere Zeit auf dem Filter ausgewaschen w
Kohlensäure aus der Luft an und braust daher, wenn es
Säuren aufgelöst wird.

Wird die Zirkonerde mit kohlensaurem Natron geschmol
und die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure — v
dünnter oder concentrirter — behandelt, so löst sich nur
kleiner Antheil der Erde in der Säure auf; das meiste bl
unlöslich. Ich habe dieselbe Zirkonerde sechs Mal nach einan
auf diese Weise behandelt und konnte dadurch im Ganzen n

elle 10 Procent ausziehen. Der so erhaltene lösliche Antheil erhielt sich ganz wie Zirkonerde und gab, als er mit kohlensaurem Natron geglüht wurde, wiederum nur einen kleinen Theil n Chlorwasserstoffsäure ab.

Dieses Verhalten der Zirkonerde giebt eine sehr bequeme Methode zur vollständigen Reinigung dieser Erde von Thonerde und Eisenoxyd, welche nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron in Säuren auflöslich sind. Man mengt die feingeriebene unreine Zirkonerde mit der 4- bis 5-fachen Menge kohlensauren Natrons, erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel eine halbe Stunde zum Weissglühen und übergiesst die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure. Der allergrösste Theil der Zirkonerde bleibt dann rein zurück und kann, nach Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron und Behandeln der Masse mit Wasser, aus dieser Auflösung durch Ammoniak niedergeschlagen werden.

Die specifischen Gewichte der durch Glühen des oxalsauren Salzes dargestellten Zirkonerde aus dem Katapleiit und aus Fredrikswärnszirkonen habe ich einander gleich gefunden, nämlich 4,9. Berzelius giebt das spec. Gewicht der Zirkonerde zu 4,3 an. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die Erde aus verschiedenen Zirkonen in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Durch fractionirte Fällung einer Auflösung von Chlorzirkonium mit Oxalsäure und Bestimmung des Gehaltes an Erde in den verschiedenen Niederschlägen hoffte ich die Zirkonerde in die von Svanberg angegebenen verschiedenen Erden zerlegt zu erhalten; wenigstens in so weit, dass die verschiedenen Niederschläge, mit einander verglichen und im Vergleich mit dem Totalniederschlag, verschiedene Mengen von Erde beim Glühen hinterlassen würden. Diess war um so wahrscheinlicher, da die Aequivalente der Norerde und der eigentlichen Zirkonerde von Svanberg sehr verschieden gefunden wurden. Diess gelang indessen nicht, denn obschon die Resultate nicht vollkommen genau mit einander übereinstimmen, was ich dem schwierigen Auswaschen der Niederschläge zuschreibe, so deuten sie doch ziemlich unzweifelhaft auf eine immer gleiche Zusammensetzung derselben. Die Norerde würde demnach mit der eigentlichen Zirkonerde in denselben Verhältnissen von Oxalsäure niedergeschlagen werden; beide Erden würden auch in demselben Verhältnisse im Zirkon und im Katapleiit vorkommen.

Die erwähnten Niederschläge wurden bei + 100° getrocknet und bis zum constanten Gewicht geglüht. Auf diese Weise gaben:

oxalsaure Zirkonerde aus Zirkon von Fredrikswärn:

Erster Niederschlag	51,90	p. C. Rückstand,
Zweiter „	52,03	„ „
Totalniederschlag	52,74	„ „

oxalsaure Zirkonerde aus Katapleiit:

Erster Niederschlag	52,20	p. C. Rückstand,
Erster*) „	51,83	„ „
Totalniederschlag	53,19	„ „

oxalsaure Zirkonerde aus Zirkon von Expailly:

Totalniederschlag	51,28	p. C. Rückstand.

Nach dem Aequivalente der gemengten Zirkonerde = 1139,45 setzt die Formel $\overline{\overline{Zr}}\,\bar{C}_2 + \dot{H}$ einen Gehalt an 52,95 p. C. Erde voraus.

XXIX.

Ueber die Gewinnung des Lithions aus Triphylin.

Von

Hugo Müller.

Der Triphylin, welcher in Begleitung von Beryll, Turmalin, Columbit und Eisenapatit nesterweise in einem sehr grobkörnigen Ganggranit (Pegmatit) am Rabenstein bei Zwiesel im baierischen Walde vorkommt, ist wegen seines grossen Gehaltes an Lithion und seiner Auflöslichkeit in Säuren das zweckmässigste Material zur Darstellung dieses seltenen Alkalis. Ich wende dazu ein Verfahren an, welches, wie ich denke, vor den bisher angewandten mancherlei Vorzüge darbietet.

*) Von einer andern Bereitung. Ein zweiter Niederschlag konnte nicht in hinreichender Menge erhalten werden.

Das gröblich zerstossene Mineral wird unter allmähligem usatz von Salpetersäure in concentrirter Salzsäure gelöst; die rhaltene Lösung, die alles Eisen als Oxyd enthalten muss, wird on dem unlöslichen, gewöhnlich aus Feldspath, Glimmer und eryll bestehenden Rückstand abgegossen, unter stetem Umrühren ur vollständigen Trockne abgedampft und so lange erhitzt, bis ie freie Säure verdampft ist. Die zurückbleibende etwas hyroskopische Masse wird möglichst fein gepulvert, mit Wasser usgekocht und die Lösung abfiltrirt. War die Operation gut ausgeführt und war alles Eisen in Oxyd verwandelt, so enthält nun diese Lösung keine Spur von Eisen, sondern nur die Chlorüre von Lithium, Mangan und Magnesium;*) denn in dem Maasse, wie die Säure verdampft, welche das phosphorsaure Eisenoxyd gelöst enthielt, schlägt sich dieses in Form eines chweren weissen Pulvers nieder. Da dieser Niederschlag sehr icht ist, so lässt er sich sehr leicht abfiltriren und auswaschen. Um nun das Mangan und die Magnesia vom Lithion zu trennen, wird die Lösung mit frischbereitetem Kalkhydrat im Ueberschuss ermischt und unter Luftzutritt gekocht, bis sich das ausgeschiedene Manganoxydulhydrat höher oxydirt hat. Der braune Niederschlag enthält ausser dem Mangan und überschüssigen Kalkhydrat auch die Magnesia und die allenfalls noch in Lösung gewesenen Spuren von Phosphorsäure. Alles Lithion bleibt in er Lösung; sie wird abfiltrirt und die aufgelöste Kalkerde durch in Gemisch von kaust. und kohlens. Ammoniak ausgefällt. Nach em Filtriren wird sie abgedampft und das zurückbleibende Chlorlithion im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt. Es enthält noch eine kleine Menge von Chlornatrium beigemengt, welches aber hinreicht, die charakteristische dunkelcarmoisinrothe rbung, welche reines Lithion der Flamme ertheilt, in orangeh umzuwandeln. Man entfernt dieses Chlornatrium nach der ethode von Rammelsberg; indem man die Masse mit einem emische von Alkohol und Aether macerirt, welches das Chlorhium auflöst, das Chlornatrium aber ungelöst lässt. Will man dessen vollkommen reines Lithion erhalten, so ist es vorzu-

*) Magnesia findet sich gewöhnlich nur in sehr geringer Menge in Triphylin und scheint nicht dem Triphylin selbst, sondern den ihn leitenden Mineralien anzugehören.

ziehen, das rohe Chlorlithium in kohlensaures Salz zu verwandeln und zwar dadurch, dass man das Salz in der kleinsten erforderlichen Menge concentrirten kaustischen Ammoniaks auflöst und in diese möglichst kalt gehaltene Lösung Stückchen von kohlensaurem Ammoniak legt. In der Wärme und besonders in der Siedehitze würde sich das kohlensaure Lithion mit Chlorammonium wieder in Chlorlithium und kohlens. Ammoniak umsetzen. Das in der Kälte gefällte kohlensaure Lithion wird auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen, wodurch das Chlornatrium entfernt wird.

XXX.

Ueber die Ursache des Leuchtens gewisser Körper beim Erwärmen.

Von

Prof. *A. Schrötter.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. zu Wien. Bd. IX.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Ausmittelung der Ursache des Leuchtens, welches man an mehreren Körpern beobachtet, wenn sie in einem finstern Raume bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt werden. Anfangs war es nur meine Absicht diese, am Phosphor längst bekannte, ja sogar an keinem andern Körper so auffallend hervortretende Eigenschaft, über deren Erklärung die Naturforscher immer noch verschiedener Meinung sind, zu erforschen, wozu ich durch mehrere, gelegentlich bei andern Arbeiten mit diesem Körper gemachten Beobachtungen, veranlasst wurde. Nachdem mir dies aber für den Phosphor gelungen war, lag der Gedanke nahe, auch zu versuchen, ob nicht andere Körper ähnliche Erscheinungen und zwar aus demselben Grunde zeigen. Diese Vermuthung hat die Erfahrung bis jetzt für den Schwefel, das Selen und Arsen bestätigt.

Alle die genannten Körper leuchten bei einer bestimmten Temperatur, die niedriger ist als jene, bei welcher das Verbrennen derselben eintritt und erleiden dabei eine Oxydation, welche die

Ursache dieses Leuchtens ist. Hiebei werden eigenthümliche Verbrennungsproducte gebildet, welche von denen verschieden sind, die beim gewöhnlichen Verbrennen derselben entstehen.

Ich werde mich aber für jetzt bloss auf das Verhalten des Phosphors beschränken und die Richtigkeit des obigen Satzes einstweilen nur für diesen beweisen.

Berzelius erklärte sich bekanntlich für die Ansicht, dass der Phosphor nur durch Verdunstung leuchte und stützte sich dabei auf die für richtig angenommenen Thatsachen, dass der Phosphor auch im Torricelli'schen Vacuum und in Gasen, die keinen freien Sauerstoff enthalten, leuchte, jedoch nur so lange, bis der Raum für die in demselben herrschende Temperatur mit Phosphordunst gesättigt ist*).

Fischer**) suchte zu zeigen, dass diese Thatsachen, und somit auch die daraus gezogenen Schlüsse unrichtig seien, und dass wenn der Phosphor leuchte, dies immer nur der Oxydation, nie aber blosser Verdunstung zuzuschreiben sei.

Fischer behauptet nämlich: der Phosphor leuchte weder im Torricelli'schen Vacuum noch in Gasen, die wirklich absolut frei von ungebundenem Sauerstoff sind; dass ferner eine sehr geringe Menge Sauerstoff genüge, das Leuchten des Phosphors durch lange Zeit zu erhalten.

Hierauf machte Marchand***) eine Reihe von Versuchen bekannt, welche zum Zwecke hatten zu zeigen, dass der Phosphor sowohl durch blosse Verdunstung als auch durch Oxydation leuchte, und dass bei den Versuchen Fischer's fremdartige Einflüsse die Ursache des Nichtleuchtens des Phosphors in sauerstofffreien Gasen wären.

Nach Marchand leuchtet der Phosphor ohne Unterbrechung fort, wenn Gase, denen kein freier Sauerstoff beigemengt ist, über denselben wegströmen.

Marchand liess aber mehrere Punkte in Fischer's Arbeit ganz unerörtert, auch lässt sich gegen seine Versuche Man-

*) Siehe dessen Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. 1843, Bd. I, S. 195.
**) Journal für prakt. Chemie Bd. XXXV, S. 342, 1845.
***) Journal für prakt. Chemie Bd. L, S. 1, 1850.

ches einwenden, so dass durch sie die Frage noch keineswegs entschieden ist.

Meine Versuche, welche zur endlichen Aufklärung dieses Verhaltens dienen sollten, wurden in einem vollkommen finstern Raume angestellt, und ich war jedesmal mit einem oder zwei Beobachtern so lange in demselben, bis das Auge für sehr schwache Lichtreize empfänglich war. Diese Versuche sind folgende:

1, Unter der Glocke der Luftpumpe leuchtet der Phosphor anfangs etwas stärker, dann aber leuchtet er beim weiteren Verdünnen unverändert fort. Ist das Barometer bis auf 1 Millim. herabgesunken, so erhebt sich, ungefähr 10—15 Minuten nachdem man zu verdünnen aufhörte, eine leuchtende Flamme von dem Phosphor. Diese erfüllt bald, indem sie sich an den Wänden der Glocke verbreitet, den ganzen innern Raum derselben mit einer leuchtenden, undurchsichtigen, bläulichen Atmosphäre, durch welche man nicht einmal die Phosphorstange erkennen kann. Eine halbe bis eine Minute später zieht sich diese leuchtende Atmosphäre wieder um die Phosphorstange zusammen, welche dann noch einmal erscheint und alles bleibt nun dunkel, selbst wenn man die Glocke erwärmt. Verdünnt man, nachdem der Phosphor zu leuchten aufgehört hat, noch länger fort, so sieht man nur ein abwechselndes Leuchten in den beiden gläsernen Cylindern bei jedem Kolbenhube. Eine höchst geringe Menge Luft in die Glocke gebracht, bewirkt, dass sich die Glocke für eine kurze Zeit mit einer leuchtenden Atmosphäre füllt, ein schöner Versuch der sich 3—4 Mal wiederholen lässt.

Wäre hier die Verdunstung allein die Ursache des Leuchtens, so müsste dasselbe sich wenigstens momentan in der Glocke bei jedem Kolbenhube zeigen, da es in dem Cylinder sichtbar ist, was nur geschehen kann, wenn Phosphorgas in denselben tritt, das der in der Glocke verdunstende Phosphor abgibt. Aus der Oxydation erklärt sich die Erscheinung ohne Schwierigkeit. Da nämlich der Phosphor, um zu leuchten, sehr wenig Sauerstoff bedarf, und neben freiem Sauerstoff kein Phosphorgas bestehen kann, ohne sich zugleich zu oxydiren, so leuchtet der Phosphor selbst bei starker Luftverdünnung eine Zeit lang unverändert fort. Endlich aber muss die Menge des Sauerstoffes so abnehmen, dass die Menge des sich bildenden

Phosphorgases überwiegt, dann wird sich dieses in dem Raume verbreiten, dabei noch die letzten Antheile von Sauerstoff unter Leuchten aufnehmen, und so die Erscheinnng, welche eben beschrieben wurde, hervorbringen.

2. Um die widersprechenden Angaben über das Verhalten des Phosphors im Torricelli'schen Vacuum aufzuklären, wurde diesem, damit die Verdunstung darin möglichst stark sei, ein Rauminhalt von ungefähr 265 Cub. Cent. gegeben. Der in denselben gebrachte Phosphor zeigte aber nicht die geringste Lichterscheinung, und zwar selbst dann nicht, als er in der möglichst schief gehaltenen Röhre, wobei sich das Vacuum auf etwa die Hälfte verminderte, bis zum Kochen erhitzt, und diese rasch in die verticale Stellung gebracht wurde. Der Phospbor sublimirte hiebei bis in den obersten Theil der Röhre und legte sich daselbst in dünnen glänzenden Blättchen an. Der Phosphor kann also sehr lebhaft verdunsten ohne zu leuchten, und gerade dieses negative Resultat ist beweisend, während ein durch einige Zeit fortdauerndes Leuchten immer noch durch die Annahme von etwas vorhandener Luft hätte erklärt werden können, also nicht entschieden für die Verdunstungs-Ansicht gesprochen haben würde.

3. Als Phosphor in eine von innen befeuchtete, durch Quecksiber abgesperrte Glocke gebracht wurde, in der sich etwa 800 Cub. Cent. reinen, durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoffgases befanden, leuchtete er durch etwa eine Viertelstunde. Als nun die Glocke mit heissem Wasser umgeben, und so die Temperatur in derselben bis auf 80—90° C. erhöht wurde, zeigte sich nicht das mindeste Leuchten, obwohl hierbei eine so starke Verdunstung des Phosphors stattfand, dass die Wand derselben mit feinen Kügelchen von sublimirtem Phosphor bedeckt war. Auch dieser Versuch ist, als ein negativer, vollkommen entscheidend gegen die Verdunstungsansicht. Das anfängliche Leuchten rührt offenbar von einer geringen Menge Luft her, die bei einer so grossen Glocke vollkommen zu beseitigen ganz unmöglich ist.

4. Da Marchand behauptete, der Phosphor leuchte ununterbrochen, selbst in Gasen, die keine Spur von freiem Sauerstoffe enthalten, wenn diese nur darüber fortströmen, so mussten

die Versuche auch unter diesen Umständen angestellt werden. Ich verwendete hierzu Wasserstoffgas, und zwar sowohl durch Elektrolyse, als auch auf gewöhnliche Weise mittelst Zink und Schwefelsäure dargestelltes. Das durch Elektrolyse erzeugte Gas strömte aus einer Bunsen'schen Flasche durch eine daran gekittete horizontale Röhre, und die Einrichtung war so getroffen, dass der ganze Apparat, ehe die Wasserzersetzung begann, mit Flüssigkeit gefüllt war, so dass das Gas gar keine Luft, sondern nur Wasser zu verdrängen hatte. Auch war keine Kautschukröhre als Verbindung gebraucht, sondern der ganze Apparat bestand gewissermassen aus einem Stück. Der Phosphor leuchtete nicht im geringsten, selbst dann nicht als er bedeutend erhitzt wurde.

Bei dem Versuche mit auf gewöhnliche Art bereitetem Wasserstoffgase war die Einrichtung so getroffen, dass das Gas zuerst durch Aetzkali, Schwefelsäure etc. vollkommen gereinigt und geruchlos gemacht war, und dann in eine etwa 2 Meter lange Röhre trat, deren erste mit dem Entwickelungs-Apparate verbundene Hälfte sorgfältig gereinigte und vorher in Wasserstoffgas erhitzte Kupferdrehspäne enthielt, während sich in der zweiten Hälfte, die mittelst einer abgebogenen Röhre durch Wasser abgesperrt war, der Phosphor befand. Dieser Theil der Röhre ragte durch eine durchbohrte Thüre in das finstere Zimmer, während der andere Theil, so wie der ganze übrige Apparat ausser demselben sich befand.

Der Phosphor leuchtete noch fort, selbst nachdem das Gas länger als 6 Stunden ununterbrochen durch den Apparat strömte, und würde sehr wahrscheinlich so lange fortgeleuchtet haben, als Phosphor in der Röhre vorhanden war. Als aber das Kupfer bis zum schwachen Glühen erhitzt war, verlöschte der Phosphor sehr bald, liess man dasselbe aber wieder erkalten, so fing es auch sogleich mit der früheren Lebhaftigkeit zu leuchten an.

So lange das Kupfer erhitzt wird, d. h. Sauerstoff aufnimmt, also während der Phosphor nicht leuchtet, leuchtet der Kork, durch welchen das in das Wasser getauchte Rohr geht, an seiner innern Fläche, bei raschem Gasstrome leuchten auch die entweichenden Gasblasen; so wie aber das Kupfer erkaltet und der Phosphor wieder leuchtet, ist auch am Korke kein

Leuchten mehr wahrzunehmen. Wenn nämlich der Phosphor nicht leuchtet, so kann der wegströmende Wasserstoff Phosphorgas aufnehmen, an der inneren Fläche des Korkes befindet sich aber, durch Diffusion, immer eine dünne Schicht Sauerstoff, welche das Leuchten desselben verursacht. Sobald aber der Phosphor zu leuchten beginnt, consumirt er selbst die geringe Menge des in dem Gase enthaltenen Sauerstoffes und bis zu dem Kork gelangt kein Phosphorgas mehr.

Dieser ganze Versuch ist für sich so sprechend und so entscheidend gegen die Ansicht, dass es ein Leuchten durch Verdunstung gebe, dass er keiner weiteren Erläuterung bedarf, er zeigt aber auch ganz deutlich die Ursache, welche Marchand zu einem falschen Schlusse verleitete. Da derselbe nämlich hinter der mit Platinschwamm gefüllten Röhre, welche die Beseitigung der kleinen Menge von dem Wasserstoffgas beigemengten Sauerstoffe durch Wasserbildung bewirken sollte und wohl auch bewirkte, noch eine Chlorcalciumröhre anbrachte, was mindestens die Anwendung von zwei Kautschukröhrchen und vier Korken erforderte: so war dadurch hinreichend Gelegenheit für Zutritt von Sauerstoff gegeben, um das in seinen Versuchen unausgesetzt fortdauernde Leuchten zu erklären.

Was die übrigen Einwendungen Marchand's gegen Fischer's Versuche im Ganzen betrifft, so muss ich hierüber auf meine Abhandlung selbst verweisen. Jedenfalls glaube ich, ist man nach dem hier Angeführten zu dem Schlusse berechtiget: Dass es nicht zweierlei Ursachen für das Leuchten des Phosphors gibt, sondern dass dieses ganz allein der Oxydation desselben zuzuschreiben ist; es ist der erste Grad der Verbrennung, deren dieser Körper fähig ist, bei dem die sogenannte phosphatische Säure, entweder ein Gemenge von unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure, oder eine bestimmte, jedoch sehr leicht in diese beiden Körper zerfallende Verbindung, gebildet wird.

XXXI.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Krankenheil bei Tölz in Oberbaiern.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius.**

Die Mineralquellen zu Krankenheil bei Tölz, deren Wasser sowohl an Ort und Stelle, innerlich wie äusserlich, angewendet, als auch in Krügen und Flaschen versendet wird, und deren Abdampfungsrückstand unter dem Namen „Krankenheiler Salz" seit einigen Jahren in den Handel gekommen ist, sind auf den Wunsch ihres Besitzers, des Herrn C. M. Ritter von Stegmayer in München von mir einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen worden. Ich habe dieselbe, soweit erforderlich, in Krankenheil selbst, im Uebrigen aber mit dem von mir gefüllten Wasser in meinem Laboratorium in Wiesbaden ausgeführt.

Die Quellen kommen am Nordostabhang des Blomberges, $^3/_4$ Stunden von Tölz entfernt, in einer Höhe von 2452 Fuss (Sendtner) über der Meeresfläche, somit etwa 400 Fuss höher, als Tölz (Sommerhaus beim Bürgerbräu 2048′ S.) in einer reizenden Alpennatur zu Tage. Es wurden mir im Ganzen vier Quellen gezeigt, von denen aber bis jetzt nur zwei gehörig gefasst sind. Es befinden sich diese im Hintergrunde eines gut zugänglichen Stollens und laufen in geringer Höhe über dem Boden aus Röhren aus. Die Quelle zur Rechten heisst Jod-Soda-Schwefelquelle oder Bernhardsquelle, die Quelle links Jod-Sodaquelle oder Johann-Georgenquelle.

In Betreff der geognostischen und klimatischen Verhältnisse des Blomberges, sowie in Hinsicht auf dessen Flora verweise ich auf die betreffenden Abhandlungen des Herrn Prof. Dr. O. Sendtner und des Herrn Dr. R. Rohatzsch in München in der 1851 bei Wolfgang Gerhard in Leipzig erschienenen Schrift „Tölz und Krankenheil im baierischen Hochlande" und wende mich zu den Ergebnissen meiner Untersuchung.

I. Die Jod-Soda-Schwefel- oder Bernhards-Quelle.

A. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser der Bernhardsquelle erscheint vollkommen klar, nur bei sehr aufmerksamer Beobachtung entdeckt man hie und da äusserst kleine in dem Wasser herum schwimmende Flöckchen. Es perlt beim Ausgiessen nicht, doch beschlagen sich die Wände des Glases bald mit kleinen Gasblasen. Es schmeckt weich, stark nach Schwefelwasserstoff und zeigt auch den Geruch dieses Gases in sehr bemerklichem Grade. Beim Schütteln in halb gefüllter Flasche wird nur wenig Gas entbunden, das entwickelte riecht sehr stark nach Schwefelwasserstoff. Das Wasser trübt sich beim Stehen an der Luft nicht, es fühlt sich weich an, wie etwas kohlensaures Alkali enthaltendes Wasser.

Seine Temperatur betrug am 3. Juni 1852 7,5° C. = 6,0° R. Die Bestimmung wurde ausgeführt, indem man das Wasser wiederholt in ein Glas einströmen liess, bis dessen Wände die Temperatur des Wassers angenommen hatten, indem man alsdann das Glas sich wieder füllen liess, den längere Zeit zuvor stets dem Strahl des Wassers ausgesetzten Thermometer rasch einsenkte und ablas. Die Temperatur der Luft betrug zur Zeit der obigen Beobachtung 15° C., die des in Krankenheil vor dem Stollen befindlichen laufenden Süsswasserbrunnens 7,6° C.

Die Menge des Wassers, welches die Quelle am 3. Juni 1852 lieferte, betrug in der Minute 1,4 bairische Maass = 1,498 Liter.

Das spec. Gewicht des Wassers wurde mit Hülfe eines geräumigen Fläschchens mit ausgezogenem Halse bestimmt, an dessen oberstem Theile sich nahe am Ende ein Diamantstrich befand. Dasselbe wurde erst leer, dann dreimal mit destillirtem Wasser, endlich dreimal mit Bernhardswasser gefüllt gewogen. Als Mittel der sehr gut übereinstimmenden Versuche ergab sich 1,0007215 als spec. Gewicht des Bernhardswassers bei 23° C.

B. Chemische Untersuchung.

Das zur Analyse erforderliche Wasser wurde am 3. Juni unter meiner Aufsicht in ganz grosse, mittlere und kleine Glasflaschen gefüllt, diese auf's beste verschlossen und wohlverpackt in mein Laboratorium nach Wiesbaden gesendet.

I. Vorbereitung und Prüfung an der Quelle.

1. Das frisch von der Quelle genommene Wasser entfärbt Jodamylumlösung sogleich, lässt schwach blaue Lakmustinctur unverändert, färbt schwach rothviolette blauviolett, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen starken gelblichen Niederschlag, der sich in Ammon fast ganz löst, die Lösung bleibt — durch Schwefelsilber — bräunlich getrübt. Gerb- und Gallussäure bewirken keine sichtbare Veränderung.

2. 1317 Grm. Wasser wurden mit etwas dünnem Stärkekleister versetzt, dann aus einer Bürette verdünnte Jodtinktur zugetröpfelt, welche 0,126 Grm. Jod in 100 CC. enthielt, bis eben eine bleibende Blaufärbung entstand. Es waren hierzu im Mittel von mehreren gut übereinstimmenden Versuchen erforderlich 13,75 CC., welche enthalten 0,0173 Jod, entsprechend 0,00232 Grm. Schwefelwasserstoff, gleich 0,0017616 p/m.

Durch Schütteln mit Silberpulver verliert das Wasser seinen Geruch und sein Vermögen, Jodstärke zu entfärben, völlig.

3. In Gläser von etwa 400 — 500 CC. Inhalt wurden je 50 CC. einer frisch filtrirten Mischung von Chlorbaryum und Ammon gebracht, dann die Gläser durch Unterhalten unter den Wasserstrahl der Quelle fast voll gefüllt und aufs beste verschlossen. Die so vorbereiteten Gläser dienten zur Bestimmung der Gesammtkohlensäure, siehe unten.

II. Specielle Ausführung.

1. Bestimmung des Jods.

a) 10506 Grm. Wasser wurden in einem geräumigen Glaskolben bis auf einen verhältnissmässig geringen Rückstand eingedampft, der dabei entstandene weisse flockige Niederschlag abfiltrirt*) und ausgewaschen. Das Filtrat theilte man in 2 gleiche Theile, a und b.

a (entsprechend 5253 Grm. Wasssr) brachte man in einer Porzellanschale zur Trockne, digerirte den Rückstand mit Weingeist von 82 p. C. und wusch ihn aus, bis die ungelöst bleibende Salzmasse nicht die geringste Jodreaction mehr gab. Die weingeistige Lösung versetzte man mit etwas Wasser, destillirte

*) Alle Filtrationen geschahen durch mit Salzsäure, dann mit Wasser vollkommen ausgewaschenes schwedisches Filtrirpapier.

den Weingeist ab, engte die rückbleibende wässerige Lösung stark ein, säuerte sie mit Salzsäure ganz schwach an, versetzte mit Palladiumchlorür und liess fünf Tage stehen. Nach dieser Zeit hatte sich der Niederschlag von Palladiumjodür vollkommen abgesetzt; er wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und, nach dem Trocknen bei 100°, gewogen. Erhalten wurde 0,0100 Grm. Palladiumjodür, entsprechend 0,0070529 Grm. Jod, gleich 0,001342 p/m.

b) ebenfalls entsprechend 5253 Grm. Wasser, wurde im Ganzen behandelt wie a, nur wurde das Palladiumjodür nicht als solches gewogen, sondern durch Kochen mit reiner Kalilauge zerlegt und das rückbleibende Palladium nach vollständigstem Auswaschen geglüht und gewogen. Erhalten 0,0030 Palladium, entsprechend 0,007149 Jod, gleich 0,001361 „

Mittel: 0,001352 p/m.

entsprechend Jodsilber 0,002504 p/m.

2. Bestimmung des Chlors.

a) 300 Grm. Wasser wurden mit Salpetersäure angesäuert, kalt stehen gelassen, bis der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwunden war, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt u. s. w. Erhalten 0,2193 Chlor- und Jodsilber, gleich 0,731000 p/m.

b) 300 Grm. Wasser gaben ferner Chlor- u. Jodsilber 0,2189 gleich 0,729666 „

Mittel: 0,730333 p/m.

Zieht man davon ab die dem Jod entsprechende Menge Jodsilber mit 0,002504 „

so bleibt Chlorsilber 0,727829 p/m.

entsprechend Chlor 0,179986 „

3. Bestimmung der Kieselsäure.

a) 1078,5 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, mit Salzsäure und Wasser befeuchtet und nochmals zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure blieb etwas Kieselsäure ungelöst, welche betrug 0,0120 Grm., gleich 0,011124 p/m.

b) 4000 Grm. Wasser auf gleiche Art behandelt, lieferten 0,0378 Grm. Kieselsäure, gleich 0,009455 p/m.

Da aber b in einer etwas grossen Porzellanschale abgedampft worden war, aus der sich die abgeschiedene Kieselsäure nicht ganz vollständig entfernen liess, so ziehe ich vor, die um ein Geringes höhere Bestimmung a der späteren Berechnung zu Grunde zu legen.

4. Bestimmung der Schwefelsäure.

a) 2000 Grm. Wasser lieferten, mit Salzsäure versetzt, eingeengt, mit Chlorbaryum gefällt, schwefelsauren Baryt 0,0423, gleich Schwefelsäure 0,007269 p/m.

b) 2000 Grm. lieferten ferner 0,0431 Grm. schwefelsauren Baryt, gleich Schwefelsäure 0,007406 „

Mittel: 0,007337 p/m.

5. Bestimmung des Kalis und Natrons.

Das Wasser wurde auf ein Drittel eingedampft (in ächtem Porzellan, Glas wurde angegriffen) und filtrirt. Das Filtrat sättigte man mit Schwefelsäure, liess diese etwas vorwalten, brachte zur Trockne, glühte, löste in Wasser, setzte Barytwasser zu bis alkalisch, erwärmte, filtrirte den niedergeschlagenen Rest der Magnesia ab, verdampfte das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne, glühte, löste wieder in Wasser, entfernte die letzte Spur Kalk durch sehr wenig kohlensaures Ammon, filtrirte, brachte wiederum zur Trockne, glühte, wog.

a) 1000 Grm. Wasser lieferten schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali 0,6913 Grm.

b) 1000 Grm. lieferten ferner 0,6938 „

Mittel: 0,6925 Grm.

Die schwefelsauren Alkalien wurden in etwas Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Chlorstrontium vorsichtig versetzt, bis alle Schwefelsäure ausgefällt war. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des schwefelsauren Strontians mit schwachem Weingeist wurde die Flüssigkeit im Wasserbade stark eingeengt, zuletzt mit überschüssigem Platinchlorid zur Trockne gebracht. Beim Behandeln des Rückstandes mit Weingeist blieb das Kaliumplatinchlorid ungelöst, während sich Chlorstrontium und Natriumplatinchlorid lösten. Der abfiltrirte Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen, durch vorsichtiges Glühen unter Zusatz von etwas reiner Oxalsäure zersetzt, der Rückstand ausgewaschen und das rückbleibende metallische Platin gewogen.

a) 1000 Grm. Wasser lieferten auf diese Weise Platin 0,0104, gleich 0,004974 Kali.

b) 1000 Grm. lieferten ferner 0,0115 Platin, gleich 0,0055004 „

Mittel: 0,0052372 Kali,

entsprechend schwefelsaurem Kali 0,009684 (worin enthalten Schwefelsäure 0,004447.)

Zieht man von der Menge des schwefelsauren Kalis + Natrons, gleich 0,692500 p/m.

die Menge des schwefelsauren Kalis mit 0,009684 „

bleibt schwefelsaures Natron 0,682816 p/m.

entsprechend Natron 0,297988 p/m.

Zur Controle wurde die Menge des ausgefällten schwefelsauren Strontians bestimmt; sie betrug 0,8863 Grm. gleich 3871 Schwefelsäure.

Addirt man die dem Kali und Natron entsprechenden Schwefelsäuremengen, 0,004447 und 0,384828, so erhält man 0,3892.

Bestimmung des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls und der Thonerde.

9617 Grm. Wasser wurden auf's vorsichtigste (völlig gegen Staub geschützt) bis auf einen kleinen Rest eingedampft, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Man löste ihn dann in Salzsäure, filtrirte die ausgeschiedene Kieselsäure ab, versetzte das Filtrat in einem verschlossenen Kolben mit Ammon und etwas Schwefelammonium und liess mehrere Tage stehen. Die anfangs scheinbar klar gebliebene Flüssigkeit zeigte jetzt einen geringen schmutzig grauweissen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Salzsäure behandelt. Er löste sich darin mit Zurücklassung eines geringen, aus reinem Schwefel bestehenden Niederschlages. Die Lösung versetzte man mit Chlorwasser, dann mit Ammon, liess längere Zeit bei Luftabschluss stehen, filtrirte den entstandenen geringen bräunlichweissen Niederschlag ab, löste ihn in Salzsäure, verdampfte zur Trockne und nahm den Rückstand wieder mit Salzsäure und Wasser auf, wobei eine sehr geringe Spur Kieselsäure zurückblieb. Die Lösung wurde jetzt mit reinem kohlensauren Natron neutralisirt und mit aus schwefelsaurem Kali und Barytkrystallen bereiteter Kalilauge im Ueberschuss gekocht. Die mit Säure angesäuerte Lösung lieferte mit Ammon einen geringen

Niederschlag von reiner Thonerde, welcher nach dem Glühe
betrug 0,0070 Grm. gleich 0,000728 p/m.

Der in Kalilauge unlösliche Rückstand, welcher aus Eisen
oxyd und Manganoxydul bestand, wurde wieder in Salzsäure g
löst, und beide Basen mittelst kohlensauren Baryts getrenn
Man erhielt Eisenoxyd 0,0012 Grm. = 0,000125 p/m., glei
0,000113 p/m. Eisenoxydul, — und Manganoxyduloxyd 0,00
Grm. gleich 0,000094 p/m. gleich 0,000082 p/m. Manganoxyd

7. Bestimmung des Kalks.

a) 4000 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure zweimal
Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Was
aufgenommen, die Lösung mit Ammon und oxalsaurem Amm
versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Der Niedersch
wurde abfiltrirt, in schwefelsauren Kalk übergeführt und
solcher gewogen. Erhalten 0,3884

b) 4000 Grm. gaben ferner 0,3892

Mittel: 0,3888

gleich p/m. schwefelsauren Kalk 0,09
hiervon geht, weil mit dem schwefelsauren Kalke auch
die Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxydul
(letzteres als schwefelsaures Salz) gewogen wurden, ab
deren Summe mit 0,00

Rest 0,09

schwefelsaurer Kalk, entsprechend Kalk 0,039591 p/m.

8. Bestimmung der Magnesia.

Die vom oxalsauren Kalke (7. a.) abfiltrirte Flüssigkeit
ferte, mit phosphorsaurem Natron gefällt, phosphorsaure Magn
0,1039, gleich Magnesia 0,0373375, gleich p/m. 0,0093

Das Filtrat von 7. lieferte pyrophosphorsaure
Magnesia 0,1032, gleich Magnesia 0,0370859 gleich
p/m. 0,0092

Mittel 0,0093

9. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

An den in I. 3. genannten, zur Kohlensäurebestimmung v
bereiteten Flaschen wurde der Flüssigkeitsstand mit Diama
strichen genau bezeichnet, alsdann filtrirte man den aus kohl
saurem und schwefelsaurem Baryt und aus kohlensaurem K
bestehenden Niederschlag bei Luftabschluss ab, trocknete i

ıte schwach und bestimmte darin die Kohlensäure nach der
haffgottsch'schen Methode durch Schmelzen mit Borax-
ı. Um die Menge des Wassers zu finden, welcher die er-
ene Kohlensäure entsprach, brachte man wieder 50 CC. Wasser
die Flasche, tarirte sie, füllte bis zu den Diamantstrichen
l wog.

a) Erhalten wurden von 389 Grm. Wasser 0,1141 Grm.
lensäure, gleich 0,293491 p/m.

b) Erhalten wurden ferner von 372 Grm.
sser 0,1091 Grm. Kohlensäure, gleich 0,293333 „

Mittel 0,293412 p/m.

Bestimmung der an Natron gebundenen Kohlensäure.

1000 Grm. Wasser wurden auf ein Drittel eingekocht, der
derschlag abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat aber mit
orbaryum gefällt. In dem so erhaltenen Niederschlage, welcher
einer Bestimmung 0,4616 Grm., bei einer zweiten 0,4649
n. wog, somit im Mittel 0,4632 Grm., wurde die Kohlensäure
h der Schaffgottsch'schen Methode bestimmt. Erhalten
984 p/m.

11. Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen.

500 Grm. Wasser wurden in einer Platinschale auf's vor-
ıtigste eingedampft und der Rückstand nach ganz gelindem
ben gewogen. Erhalten 0,3253 Grm. gleich 0,6506 p/m.

12. Schlusscontrole.

Jod wurde gefunden	0,001352
Chlor	0,179986
Kieselsäure	0,011124
Schwefelsäure	0,007337
Kali	0,005237
Natron	0,297988
Eisenoxyd	0,000125
Thonerde	0,000728
Manganoxyduloxyd	0,000094
Kalk	0,039591
Magnesia	0,009303
Kohlensäure, gebundene (vergl. III. m.)	0,139601
Summe	0,692466

Transport 0,692

Hiervon geht ab:

a) der dem Chlor entsprechende Sauerstoff mit: 0,040610

b) der dem Jod entsprechende mit: 0,000085

Summe 0,040

bleibt Rest 0,651

In 12 wurde gefunden: 0,650

13. Zur qualitativen Prüfung auf in kleinster Menge handene anderweitige Stoffe schlug ich das Verfahren ein, ches in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse 7. Aufl. S. und f. genau beschrieben ist. Ich fand noch *Borsäure*, in lativ nicht ganz unbedeutender Menge, ferner Spuren von *B*ı *Phosphorsäure*, *Lithion*, *Baryt*, *Strontian*, *Ammon* (re nicht unbedeutend) und *organischen Materien*. Die Untersuc wurde mit dem Salzrückstand vorgenommen, welcher d Verdampfen des vereinigten Wassers beider Quellen an Ort Stelle gewonnen worden war. Die grosse Uebereinstimn beider Quellen lässt den Schluss zu, dass sie in Bezug au in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile übereinstim Hinsichtlich der organischen Materien ist zu erwähnen, Weingeist aus dem genannten Salzrückstande eine Spur ausziebt, welches beim Erhitzen benzoëartig riecht, ferner, die wässerige Lösung braun gefärbt ist und beim Zusatz Salzsäure braune Flocken fallen lässt, welche aus Kieselsäure Huminsäure bestehen. Ob letztere in dem Wasser ganz theilweise bereits als solche enthalten ist, oder erst beim dampfen aus anderweiten organischen Materien sich bildet, sich nicht wohl experimentell entscheiden. Zur Auffindung Ammons wurde eine grössere Portion Wasser unter Zusatz etwas Salzsäure eingedampft etc.

III. Berechnung.

a) Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden nach 5)	0,005237
bindend Schwefelsäure	0,004447
zu schwefelsaurem Kali	0,009684

b) Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden nach 4)	0,007337	p/m.
n ist gebunden an Kali	0,004447	„
Rest	0,002890	p/m.
nd Natron	0,002238	„
hwefelsaurem Natron	0,005128	p/m.

c) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach 2)	0,179986	p/m.
nd Natrium	0,116622	„
hlornatrium	0,296608	p/m.

d) Jodnatrium.

Jod ist vorhanden nach 1)	0,001352	p/m.
nd Natrium	0,000245	„
dnatrium	0,001597	p/m.

e) Kohlensaures Natron.

Natron ist vorhanden nach 5)		0,297988	p/m.
rechend Natrium		0,221022	„
Davon ist gebunden an Chlor	0,116622		
„ „ „ „ Jod	0,000245		
Summa:		0,116867	p/m.
Rest:		0,104155	p/m.
rechend Natron		0,140424	„
ist gebunden an Schwefelsäure		0,002238	„
Rest:		0,138186	p/m.
nd Kohlensäure		0,098151*)	„
nfach kohlensaurem Natron		0,236337	p/m.

f) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach 7)	0,039591	p/m.
nd Kohlensäure	0,031107	„
hlensaurem Kalk	0,070698	p/m.

g) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach 8)	0,009303	p/m.
nd Kohlensäure	0,010225	„
ohlensaurer Magnesia	0,019528	p/m.

---

*) Die so durch Berechnung (welche in diesem Falle das genaueste ltat liefert) gefundene Zahl findet ihre Controle in der in II. 10. führten directen Bestimmung, welche 0,0984 p/m. an Natron gebun- Kohlensäure ergab.

h) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden nach 6)	0,000113 p/m.
bindend Kohlensäure	0,000068 „
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,000181 p/m.

i) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden nach 6)	0,000082 p/m.
bindend Kohlensäure	0,000050 „
zu kohlensaurem Manganoxydul	0,000132 p/m.

k) Kieselsaure Thonerde.

Thonerde ist vorhanden nach 6)	0,000728 p/m.
bindend Kieselsäure	0,001306 „
zu neutraler kieselsaurer Thonerde	0,002034 p/m.

l) Freie Kieselsäure.

Kieselsäure ist im Ganzen vorhanden nach 3)	0,011124 p/m.
davon ist gebunden an Thonerde	0,001306 „
Rest, freie Kieselsäure	0,009818 p/m.

m) Kohlensäure.

Die Menge der Kohlensäure im Ganzen beträgt nach 9) 0,293412 p/m.

davon ist gebunden:

an Natron	0,098151 p/m.	
an Kalk	0,031107 „	
an Magnesia	0,010225 „	
an Eisenoxydul	0,000068 „	
an Manganoxydul	0,000050 „	
	Summa:	0,139601 „
	Rest:	0,153811 p/m.

Hiervon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden 0,139601 „

somit bleibt für freie Kohlensäure 0,014210 p/m.

IV. *Zusammenstellung.*

A. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,009684	0,074373
Schwefelsaures Natron	0,005128	0,039383
Chlornatrium	0,296608	2,277949
Jodnatrium	0,001597	0,012265
Kohlensaures Natron	0,236337	1,815068
Kohlensaurer Kalk	0,070698	0,542961
Kohlensaure Magnesia	0,019528	0,149975
Kohlensaures Eisenoxydul	0,000181	0,001390
Kohlensaures Manganoxydul	0,000132	0,001014
Kieselsaure Thonerde	0,002034	0,015621
Kieselsäure	0,009818	0,075402
Summe der festen Bestandtheile	0,651745	5,005401
Kohlensäure, welche mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,139601	1,072135
Kohlensäure, wirklich freie	0,014210	0,109133
Schwefelwasserstoff	0,001762	0,013532
Summe aller Bestandtheile	0,807318	6,200201

β) In unbestimmbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Bromnatrium.
Borsaures Natron*).
Kohlensaures Lithion.
Kohlensaurer Baryt.
Kohlensaurer Strontian.
Phosphorsaurer Kalk.
Harz.
Organische Materien anderer Art.
Kohlensaures Ammon.

*) Die geringe Menge der Borsäure würde bestimmbar sein, wenn es nicht an genaueren Methoden fehlte, sie abzuscheiden.

B. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	= Im Pfd. 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,009684	0,074373
Schwefelsaures Natron	0,005128	0,039383
Chlornatrium	0,296608	2,277949
Jodnatrium	0,001597	0,012265
Doppelt kohlensaures Natron	0,334488	2,568868
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,101805	0,781863
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,029753	0,228503
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,000249	0,001912
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,000182	0,001397
Kieselsaure Thonerde	0,002034	0,015621
Kieselsäure	0,009818	0,075402
Summe der festen Bestandtheile:	0,791346	6,077536
Wirklich freie Kohlensäure	0,014210	0,109133
Schwefelwasserstoff	0,001762	0,013532 = 0,004038 p/r NaS oder 0,031012 Gr im Pfd.
	0,807318	6,200201

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe A).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei der Temperatur (Quelle und Normalbarometerstand:

α) die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Grm., gleich 1 Liter Wasser 7,36 CC.
Im Pfund, gleich 32 Cubikzoll, 0,235 Cubikzoll.

β) die sogenannte freie Kohlensäure (freie und mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene):

In 1 Liter Wasser 79,66 CC.
Im Pfund 2,549 Cubikzoll.

γ) der Schwefelwasserstoff.

In 1 Liter 1,182 CC.
Im Pfund 0,0378 Cubikzoll.

II. Die Jod-Soda- oder Johann-Georgen-Quelle.

A. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser der Johann-Georgen-Quelle erscheint fast klar, farblos; stets schwimmen darin einzelne kleine Flöckchen herum, welche sich nur langsam absetzen. Bleibt das Wasser an der Luft stehen, so nimmt es ein etwas trübliches Ansehen an, beim Aufbewahren in verschlossener Flasche wird es klar, die Flöckchen findet man auf dem Boden angesammelt. Beim Umschütteln erheben sie sich in Form durchsichtiger, leichter Fäden, welche, wie sich bei mikroskopischer Beobachtung ergab, vegetabilischer Natur sind. Das Wasser perlt nicht beim Einfüllen in eine Flasche, später setzen sich an den Wänden Gasblasen an. Es schmeckt und riecht nach Schwefelwasserstoff, doch nicht in so hohem Grade, wie das Bernhardswasser. Sein Geschmack ist im Uebrigen weich. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet es nur wenig nach Schwefelwasserstoff riechendes Gas. Es fühlt sich weich an, wie eine sehr verdünnte alkalische Flüssigkeit.

Die Temperatur bestimmte ich auf die oben angegebene Weise in derselben Stunde, in welcher auch die des Bernhardswassers geprüft wurde. Sie betrug 7,6° C. = 6,08° R.

Die Menge des ausfliessenden Wassers betrug am 3. Juni 1852 in der Minute 0,95 bairische Maass = 1,0165 Liter.

Das spec. Gewicht fand ich bei 23° C. zu 1,000643.

B. Chemische Untersuchung.

I. Vorbereitung und Prüfung an der Quelle.

1. Zu Reagentien verhält sich das Johann-Georgenwasser im Ganzen dem Bernhardswasser sehr ähnlich.

2. 1317 Grm. Wasser wurden zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, ebenso wie dies beim Bernhardswasser angegeben, mit Jodtinktur von der oben bezeichneten Stärke behandelt. Bis zur bleibenden Blaufärbung mussten im Mittel zugesetzt werden 9,4 CC., entsprechend 0,00158 Grm. Schwefelwasserstoff, gleich 0,001200 p/m.

3. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde in derselben Weise vorbereitet, wie beim Bernhardswasser.

II. Specielle Ausführung.

Da die Methoden mit den beim Bernhardswasser angewendeten vollkommen übereinkommen, so habe ich hier nur die analytischen Belege anzuführen.

1. Bestimmung des Jods.

a) 5302,5 Grm. Wasser lieferten Palladiumjodür 0,0100, entsprechend 0,007053 Jod, gleich 0,001330 p/m.

b) 5302,5 Grm. lieferten Palladiumjodür 0,0098, entsprechend Jod 0,0069, gleich 0,001302 „

Mittel: 0,001316 p/m,

entsprechend Jodsilber 0,002435.

2. Bestimmung des Chlors.

a) 530,25 Grm. Wasser lieferten Chlor- + Jodsilber 0,3043 gleich 0,573880 p/m.

b) 1060,50 Grm. lieferten ferner 0,6124, gleich 0,577463 „

c) 300 Grm. lieferten ferner 0,1742, gleich 0,580666 „

Mittel: 0,577336 p/m.

Davon abgezogen das Jodsilber mit 0,002435 „

bleibt Chlorsilber: 0,574901 p/m.

entsprechend Chlor 0,142168 p/m.

3. Bestimmung der Kieselsäure.

a) 1000 Grm. lieferten 0,0116 Kieselsäure,

b) 1084 Grm. lieferten 0,0110 = 0,0101 p/m.

Mittel: 0,01085

4. Bestimmung der Schwefelsäure.

a) 1060,5 Grm. Wasser gaben schwefelsauren Baryt 0,0390, entsprechend Schwefelsäure 0,0134, gleich 0,012635 p/m.

b) 1060,5 Grm. gaben ebenfalls 0,0390 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure 0,012635 „

c) 2000 Grm. gaben endlich 0,0698 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure 0,0249887, gleich 0,0124944 „

Mittel: 0,012588 p/m

5. Bestimmung des Kalis und Natrons.

a) 1000 Grm. Wasser lieferten schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron	0,6153	Grm.
b) 1000 Grm. lieferten ferner	0,6167	„
Mittel:	0,6160	Grm.

Platin wurde erhalten aus Kaliumplatinchlorid bei a) 0,0136,

entsprechend Kali	0,006505	p/m.
b) lieferte Platin 0,0144, entsprechend Kali	0,006787	„
Mittel:	0,006646	p/m.

Kali, entsprechend schwefelsaurem Kali 0,012287.

Die Summe der schwefelsauren Alkalien betrug	0,616000	p/m.
Zieht man davon ab das schwefelsaure Kali mit	0,012287	„
so bleibt für schwefelsaures Natron	0,603713	p/m.
entsprechend Natron	0,263466	„
entsprechend Natrium	0,195417	„

6. Bestimmung des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und der Thonerde.

8667,5 Grm. Wasser lieferten

a) Thonerde	0,0086, gleich	0,000992	p/m.
b) Eisenoxyd	0,0008, gleich	0,000092	„
entsprechend Eisenoxydul		0,000083	„
c) Manganoxyduloxyd	0,005, gleich	0,000058	„
entsprechend Manganoxydul		0,000054	„

7. Bestimmung des Kalks.

a) 4000 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Kalk 0,3449, entsprechend Kalk 0,14201, gleich	0,035504	p/m.
b) 4000 Grm. lieferten ferner 0,3465 schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,142676 Kalk, =	0,035669	„
Mittel:	0,035586	p/m.

8. Bestimmung der Magnesia.

a) 4000 Grm. gaben pyrophosphorsaure Magnesia 0,1025, entsprechend Magnesia 0,036834 gleich	0,009209	p/m.
b) 4000 Grm. lieferten ferner pyrophosphorsaure Magnesia 0,1049, entsprechend Magnesia	0,009424	„
Mittel:	0,009316	p/m.

9. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

a) 369 Grm. Wasser lieferten Kohlensäure 0,1069, gleich 0,289702 p/m.
b) 363 Grm. Wasser lieferten ferner 0,1024, gleich 0,282094 „

Mittel: 0,285898 p/m.

10. Bestimmung der an Natron gebundenen Kohlensäure.

1000 Grm. Wasser lieferten Barytniederschlag 0,4824, darin Kohlensäure 0,09277
1000 Grm. lieferten ferner 0,4840, darin Kohlensäure 0,09408

im Mittel 0,4832, darin „ 0,09342

11. Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen.

500 Grm. Wasser lieferten gelinde geglühten Rückstand 0,2935, gleich 0,5870 p/m.

12. Schlusscontrole.

Jod wurde gefunden	0,001316
Chlor	0,142168
Kieselsäure	0,010850
Schwefelsäure	0,012588
Kali	0,006646
Natron	0,263466
Eisenoxyd	0,000092
Thonerde	0,000992
Manganoxydduloxyd	0.000058
Kalk	0.035586
Magnesia	0.009316
Kohlensäure, gebundene (vergl. III. m.)	0.133160
Summe:	0.616238

Hiervon geht ab:

a) der dem Chlor entsprechende Sauerstoff mit	0,032077
b) der dem Jod entsprechende	0.000083
Summe:	0.032160
bleibt Rest:	0.584078

III. Berechnung.

a) Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden	0.006646
bindend Schwefelsäure	0.005641
zu schwefelsaurem Kali	0.012287

b) Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden	0,012588
Davon ist gebunden an Kali	0,005641
Rest	0,006947
bindend Natron	0,005379
zu schwefelsaurem Natron	0,012326

c) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden	0,142168
bindend Natrium	0,092123
zu Chlornatrium	0,234291

d) Jodnatrium.

Jod ist vorhanden	0,001316
bindend Natrium	0,000239
zu Jodnatrium	0,001555

e) Kohlensaures Natron.

Natron ist vorhanden		0,263466
entsprechend Natrium		0,195417
Davon ist gebunden an Chlor	0,092123	
„ „ „ „ Jod	0,000239	
Summe		0,092362
Rest		0,103055
entsprechend Natron		0,138944
davon ist gebunden an Schwefelsäure		0,005379
Rest		0,133565
bindend Kohlensäure		0,094868
zu einfach kohlensaurem Natron		0,228433

f) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden	0,035586
bindend Kohlensäure	0,027960
zu kohlensaurem Kalk	0,063546

g) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden	0,009316
bindend Kohlensäure	0,010248
zu kohlensaurer Magnesia	0,019564

h) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist zugegen	0,000083
bindend Kohlensäure	0,000051
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,000134

i) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist zugegen	0,000054
bindend Kohlensäure	0,000033
zu kohlensaurem Manganoxydul	0,000087

k) Kieselsaure Thonerde.

Thonerde ist zugegen	0,000992
bindend Kieselsäure	0,001790
zu neutraler kieselsaurer Thonerde	0,002782

l) Freie Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden	0,010850
Davon ist gebunden an Thonerde	0,001790
Rest, freie Kieselsäure	0,009060

m) Kohlensäure,

Kohlensäure ist zugegen		0,285898
Davon ist gebunden:		
an Natron	0,094868	
an Kalk	0,027960	
an Magnesia	0,010248	
an Eisenoxydul	0,000051	
an Manganoxydul	0,000033	
	Summe:	0133160
	Rest:	0,152738
Hiervon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppeltkohlensauren verbunden		0,133160
somit bleibt für die freie Kohlensäure		0,019578

IV. *Zusammenstellung.*

A. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,012287	0,094364
Schwefelsaures Natron	0,012326	0,094664
Chlornatrium	0,134291	1,799355
Jodnatrium	0,001555	0,011942
Kohlensaures Natron	0,228433	1,754365
Kohlensaurer Kalk	0,063546	0,488033
Kohlensaure Magnesia	0,019564	0,150252
Kohlensaures Eisenoxydul	0,000134	0,001029
Kohlensaures Manganoxydul	0,000087	0,000668
Kieselsaure Thonerde	0.002782	0,021366
Kieselsäure	0,009060	9,069581
Summe der festen Bestandtheile:	0,584065	4,485619

Kohlensäure, welche mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,133,160	1,022669
Kohlensäure, wirklich freie	0,019578	0,150359
Schwefelwasserstoff	0,001200	0,009216
Summe aller Bestandtheile:	0,738003	5,667863

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Vergleiche Bernhardsquelle.

B. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,012287	0,094364
Schwefelsaures Natron	0,012326	0,094664
Chlornatrium	0,234291	1,799355
Jodnatrium	0,001555	0,011942
Doppelt kohlensaures Natron	0,323301	2,482951
„ kohlensaurer Kalk	0,091506	0,702766
„ kohlensaure Magnesia	0,029812	0,228956
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,000185	0,001421
„ kohlensaures Manganoxydul	0,000120	0,000922
Kieselsaure Thonerde	0,002782	0,021366
Kieselsäure	0,009060	0,069581
Summe der festen Bestandtheile:	0,717225	5,508288
Wirklich freie Kohlensäure,	0,019578	0,150359
Schwefelwasserstoff*)	0,001200	0,009216
Summe aller Bestandtheile:	0,738003	5,667863

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Siehe A.

Auf Volumnia berechnet, beträgt bei der Temperatur der Quelle und Normalbarometerstand:

α) Die wirklich freie Kohlensäure.

In 1000 Grm. = 1 Liter Wasser 10,14 CC.

Im Pfund, gleich 32 Cubikzoll 0,324 Kubikzoll.

β) Die sogenannte freie Kohlensäure (freie und mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene.)

In 1 Liter Wasser 79,09 CC.

Im Pfund 2,53 Kubikzoll.

---

*) Entsprechend Schwefelnatrium 0,00275 p/m.
= 0,02112 Gran im Pfd.

γ) Der Schwefelwasserstoff.

In 1 Liter 0,805 CC.

Im Pfund 0,0257 Kubikzoll.

III. Vergleichende Uebersicht der beiden Quellen.

	Bernhardsquelle.	Johann-Georgen-Quelle.
Ergiebigkeit in der Minute in Litern	1,498	1,0165
Temperatur	7,5°C.	7,6°C.
Specifisches Gewicht bei 23° C.	1,0007215	1,000643
Gehalt in Granen im Pfund = 7680 Gran.		
Schwefelsaures Kali	0,074373	0,094364
Schwefelsaures Natron	0,039383	0,094664
Chlornatrium	2,277949	1,799355
Jodnatrium	0,012265	0,011942
Doppelt kohlensaures Natron	2,568868	2,482951
„ kohlensaurer Kalk	0,781863	0,702766
„ kohlensaure Magnesia	0,228503	0,228956
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,001912	0,001421
„ kohlensaures Manganoxydul	0,001397	0,000922
Kieselsaure Thonerde	0,015621	0,021366
Kieselsäure	0,075402	0,069581
Summe der festen Bestandtheile:	6,077536	5,508288
Freie Kohlensäure	0,109133	0,150359
Schwefelwasserstoff	0,013532	0,009216
Borsaures Natron	geringe Menge	id.
Bromnatrium	Spuren.	„
Doppelt kohlensaures Lithion	„	„
„ kohlensaurer Baryt	„	„
„ kohlensaurer Strontian	„	„
Phosphorsaurer Kalk	„	„
Harz	„	„
Organische Materien anderer Art	„	„
Kohlensaures Ammon	„	„
Summe aller Bestandtheile:	6,200201	5,667863

XXXII.
Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas für chemische Laboratorien und Fabriken.

Von
Prof. Dr. R. Fresenius.

(Mit Abbildungen auf tab. I.)

Wer einmal in einem analytischen Laboratorium gearbeitet hat, in welchem bekanntlich der Schwefelwasserstoff eine wichtige Rolle spielt, kennt zur Genüge die Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung kleiner gläserner Apparate zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff mit sich bringt, zumal solcher, welche eine Regulirung des Gasstromes und eine Unterbrechung der Entwickelung nicht gestatten.

Um diesen Uebelständen mit einem Male ein Ende zu machen, habe ich mir einen grossen Apparat von Blei construirt, welcher mit *einer* Füllung für Wochen den Bedarf an Schwefelwasserstoff liefert und die Anwendung dieses Gases so bequem macht, wie man es nur irgend wünschen kann. Da der Apparat zugleich jeder Verschwendung an Schwefeleisen und Säure vorbeugt und den übeln Geruch auf das Minimum reducirt, so kann ich denselben allen Denen mit Recht empfehlen, welche häufig in den Fall kommen, grössere Schwefelwasserstoffmengen zu gebrauchen.

Die Einrichtung meines Apparates ergiebt sich aus den Zeichnungen, von welchen Fig. 1 die Ansicht der ganzen Einrichtung bietet, während Fig. 2 den Durchschnitt des eigentlichen Entwickelungsapparates darstellt.

a b c d und e f g h sind zwei gleich grosse cylindrische Gefässe von Blei mit reinem Blei gelöthet. Der Durchmesser derselben beträgt 30 Cm., ihre Höhe 33 Cm. — i ist ein Siebboden von Blei, welcher 4—5 Centimeter vom wahren Boden entfernt ist und auf Bleifüssen ruht, die ihn sowohl an den Seiten, als namentlich auch in der Mitte stützen. Die zahlreichen Löcher im Siebboden haben einen Durchmesser von $1^1/_2$ Milli-

meter. Bei k befindet sich die Oeffnung zum Einfüllen des Schwefeleisens. Sie hat einen Durchmesser von 7 Cm. und wird dadurch verschlossen, dass auf den breit abgedrehten Rand eine gefettete Lederscheibe und auf diese der breite Rand des platt abgedrehten Deckels mittelst dreier Flügelschrauben von Eisen oder Messing aufgepresst wird. l stellt die Oeffnung zum Ablassen der Eisenvitriollösung dar. Man erkennt aus der Zeichnung, dass dieselbe an einer etwas vertieften Stelle des Bodens g h angebracht ist. Die Oeffnung hat im Durchmesser 3 Cm. Sie wird dadurch geschlossen, dass auf ihren platt abgedrehten breiten Bleirand ein platt abgedrehter breiter und dicker Bleideckel mittelst einer Flügelschraube aufgepresst wird. Der Bügel, in welchem deren Mutter sitzt, ist beweglich und schlägt sich so herunter, dass derselbe von dem Strome der ausfliessenden Flüssigkeit beim Entleeren derselben nicht getroffen wird. Die Einrichtung des Füllrohrs m ergiebt sich aus der Zeichnung, ebenso die des Rohres d h, welches bestimmt ist, die Säure aus dem oberen Gefässe in das untere und aus diesem in jenes zu führen. Man beachte, dass sie in die vertiefte Stelle des Bodens g h ragt, aber nicht ganz auf dem Boden aufsteht. Das Rohr c e ist oben verschlossen und communicirt somit in keiner Art mit dem oberen Gefässe. Es ist bestimmt, das in e f g h entwickelte Gas durchzulassen und zu dem Ende mit dem durch den Hahn n abschliessbaren Seitenrohre o versehen. Die Bestimmung des Rohres p werden wir unten kennen lernen, das Rohr q ist unten und oben verschlossen und dient nur als Stütze. Die Röhren haben 16 Mm. im Lichten und dürfen nicht zu dünnwandig sein.

Soll der Apparat gefüllt werden, so verfährt man also: Man bringt 3,3 Kilogrm. geschmolzenes Schwefeleisen, wie es die chemischen Fabriken jetzt zu billigem Preise liefern, in ganz groben oder auch kleineren Stücken (aber nicht in Pulverform) durch die Oeffnung k auf den Siebboden i und verschliesst alsdann k sorgfältig; l ist ebenfalls fest zu. Man schliesst nunmehr den Hahn n und füllt a b c d durch m mit verdünnter Schwefelsäure und zwar in der Art, dass man erst 7 Liter Wasser, dann 1 Liter concentrirte englische Schwefelsäure, dann wieder 7 Liter Wasser in den Trichter giesst. Es geschieht dies am besten mittelst einer gewöhnlichen Literflasche. Die in

abcd enthaltene Luft entweicht bei dem Einfüllen durch das Rohr p, auch wenn dies schon mit den sogleich näher zu besprechenden Flaschen r, s, t verbunden ist. — Oeffnet man jetzt den Hahn n und einen der Hähne u, so fliesst die Säure durch das Rohr dh nach efgh. Aus o entweicht anfangs Luft, welcher sich aber Schwefelwasserstoff beimischt, sobald die Säure mit dem Schwefeleisen in Berührung gekommen ist. Nach kurzer Zeit ist die Luft ausgetrieben und das jetzt kommende Gas ist rein. Wie man aus Fig. 1 ersieht, biegt sich das Rohr o bald und geht wagrecht weiter. Man bringt an demselben nun so viel Hähne u, u an, als man will, Die Hähne sind gewöhnliche, gut eingeschliffene messingene Gashähne, wie man sie überall fertig zu kaufen bekommt. Man verbindet sie, wie die Fig. 1 zeigt, mit einer kleinen Waschflasche. An dem aus dieser ausführenden Glasrohre bringt man bei o ein vulkanisirtes Kautschukröhrchen an, auf dass das Glasrohr, welches in die zu fällende Flüssigkeit reicht, gerade sein kann, wodurch dessen Reinigung sehr erleichtert wird. Dreht man nun einen der Hähne u auf (der Haupthahn n muss natürlich auch geöffnet sein) so erhält man tagelang einen ganz constant bleibenden Gasstrom von jeder beliebigen Stärke. Schliesst man die Hähne u alle, so drückt das in efgh entwickelte Gas die Säure durch hd hinauf, das Schwefeleisen kommt ausser Berührung mit der Säure und die Entwickelung hört auf. — Es geschieht dies aber nicht momentan, denn das Schwefeleisen ist noch mit Säure befeuchtet, auch lösen sich immer kleine Partikelchen desselben ab, fallen durch das Sieb und bleiben so mit dem Rest der Säure in Berührung, welcher den Boden gh befeuchtet. Da nun durch o kein Gas mehr entweichen kann, so drückt das Gas die Flüssigkeit in hd in die Höhe, gluckt durch die in abcd enthaltene Säure und entweicht durch p. Damit nun dieses Gas nicht verloren geht und die Luft verpestet, sind die Flaschen r, s, t angebracht. r enthält Baumwolle und vertritt die Stelle einer Waschflasche (aus einer gewöhnlichen mit Wasser gefüllten Waschflasche würde das Wasser sehr bald zurücksteigen), s und t sind mit Salmiakgeist gefüllt. Die Menge desselben muss so beschaffen sein, dass sie von s wie von t völlig aufgenommen werden kann, denn bei dem bald vorhandenen, bald nachlassenden Gasdruck steigt die Flüssigkeit bald von s nach t, bald wieder von

t nach s. Man erkennt, dass man in diesen Flaschen nebenbei Schwefelammonium erhält.

Hört die Gasentwickelung endlich auf, so ist die Säure verbraucht, nicht aber das Schwefeleisen, denn dieses reicht für die doppelte Säuremenge hin. Man lässt daher die Eisenvitriollösung ab. Es geschieht dies auf folgende Weise. Man schliesst alle Hähne u (n bleibt offen), stellt eine Schale oder dergl. unter l, öffnet den Verschluss daselbst und dreht nun einen Hahn u auf. Sobald durch diesen Luft eindringen kann, erfolgt rasches Ausfliessen. Wenn dies beendigt, spritzt man die Bleiränder sorgfältig mit Wasser ab, verschliesst l wieder, reinigt die Schraube und füllt nun wieder durch m die obige Menge Wasser und Säure ein. — Ist nach zweimaliger Säurefüllung das Schwefeleisen verbraucht, so füllt man auch solches wieder nach. —

Die Säure concentrirter zu nehmen, kann ich nicht rathen, damit kein Eisenvitriol im Apparate auskrystallisirt. — Die Messinghähne leiden durch den Schwefelwasserstoff gar nicht.

Mein Apparat ist vom Herrn Mechanikus Stumpf in Wiesbaden verfertigt und entspricht sowohl in Hinsicht auf vortreffliche Ausführung, wie auf mässigen Preis allen billigen Anforderungen, so dass ich denselben zur Anfertigung solcher Apparate auf's Beste empfehlen kann.

XXXIII.

Mineralanalysen.

Von *H. Müller.*

(In einer Arbeit über die geognostisch-mineralogischen Verhältnisse der Gegend von Tirscheureuth in der Oberpfalz von Hugo Müller, Stud. phil. in Göttingen (Correspondenz-Blatt des zoologisch-mineralogischen Vereins zu Regensburg. 1852. No. 3), hat der Verf. u. A. die Analysen mehrer in der untersuchten Gegend vorkommenden Mineralien mitgetheilt, welche wir im Auszuge hier folgen lassen.)

Der *Beryll* von Sägmühle bei Tirschenreuth ist gewöhnlich schwach grün gefärbt, die stänglichen Massen meist etwas in's Gelbe ziehend. Die Härte der stänglichen Massen erscheint etwas geringer als die der einzelnen Krystalle, was jedoch seinen Grund in der gestörten Krystallisation haben mag.

Die Analysen des Berylls von Tirschenreuth gaben folgende Resultate:

Kieselerde	66,7	67,0
Thonerde	20,0	19,8
Beryllerde	13,0	13,2
Eisenoxyd	1,0	0,8
	100,7	100,8

Es war zu vermuthen, dass die abweichende Art des Vorkommens des analysirten Berylls in einiger Beziehung zu seiner Zusammensetzung stehen, allein die deswegen unternommenen Analysen bestätigten dieses, wie ersichtlich, nicht, da die procentische Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied mit der von Beryllen anderer Fundorte zeigt.

Der *zersetzte Beryll* aus dem Pegmatit von der Sägmühle wurde ebenfalls einer quantitativen Analyse unterworfen und zwar aus dem Grunde, um Gewissheit darüber zu erlangen, worin die chemische Veränderung desselben besteht.

Der Beryll ist, wie erwähnt, auch zerreiblich und leichter geworden, und hat ausser der beibehaltenen Form alle Aehnlichkeit mit Beryll verloren. Vor dem Löthrohr oder im Platintiegel geglüht, wird seine gelblichgrüne Farbe in röthliche übergeführt und nach längerem Glühen wird er um etwas härter und verliert bis zum Weissglühen erhitzt 2,5 p. C. an Gewicht. Der ungeglühte zersetzte Beryll ist in Salzsäure unlöslich, nur wenig Eisenoxyd geht in Lösung; dagegen mit Schwefelsäure bis zum Verdampfen derselben erhitzt, wird ein Theil gelöst, während ein anderer unlöslich bleibt. Es spaltet sich demnach die Analyse in zwei Theile, nämlich in die Analyse des in Schwefelsäure löslichen, und in die des darin unlöslichen Theils.

Zwei ausgeführte Analysen gaben im Mittel folgendes Resultat:

Zersetzter Beryll von Tirschenreuth.

Kieselerde	41,9 p. C.	in Schwefelsäure unlöslicher Theil.
Thonerde	10,8 p. C.	
Beryllerde	5,7 p. C.	
Thonerde	13,9 p. C.	in Schwefelsäure löslicher Theil,
Beryllerde	4,5 p. C.	
Eisenoxyd	2,6 p. C.	
Kieselerde	16,9 p. C.	wurden aus dem in Schwefelsäure unlöslichen Rückstande durch kohlensaures Kali ausgezogen und ist die aus dem in Schwefelsäure löslichen Silicat durch Schwefelsäure ausgeschiedene und durch die hohe Temperatur in Säure unlöslich gewordene Kieselerde.
Wasser	2,5 p. C.	
	98,8 p. C.	

Der Analyse *) nach ist dieser zersetzte Beryll ein Gemenge von einem thonartigen, in Schwefelsäure löslichen und einem andern in der Zersetzung weniger weit fortgeschrittenen, daher unlöslichen Theil. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der in Schwefelsäure unlösliche Theil sogar noch vollständig erhaltenen unzersetzten Beryll enthält und es lassen sich überhaupt keine Grenzen dieser Zersetzung aufstellen, daher auch verschiedene Stücke dieses Minerals verschiedene Resultate in der Analyse geben werden. Zu den beiden Analysen wurde ein gleichmässig zersetztes Stück verwendet, welches feingerieben und nicht geschlämmt wurde; da zu fürchten war, dass der weniger zersetzte Theil, als schwerer, sich leichter absetzte und so ein ungleichartiges Gemenge geliefert hätte.

Der Beryll von Schwarzenbach ist fast farblos und unterscheidet sich ausserdem noch von dem des Tirschenreuther Pegmatits, dass er nur in grösseren Krystallen oder Massen vor-

*) Die beifolgenden Analysen wurden von mir im akademischen Laboratorium zu Göttingen nach den unten angemerkten Methoden ausgeführt. Es wurden bei den Analysen dieser Berylle verschiedene Methoden angewandt; nach der einen Methode wurde die durch kohlensaures Natron-Kali aufgeschlossene Masse mit Salzsäure eingedampft und so die Kieselerde bestimmt; der nach dem Eindampfen in angesäuertem Wasser lösliche Theil wurde wieder mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und so die Beryllerde von der Thonerde getrennt; nach der andern Methode wurde das feingeriebene und geschlämmte Mineral in Flusssäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes durch concentrirtes Aetzkali das Eisenoxyd abgeschieden, die alkalische Lösung der Beryll- und Thonerde wurde verdünnt und längere Zeit gekocht, wodurch die Beryllerde gefällt wurde, aus der übrigen Lösung wurde durch Salmiak die Thonerde gefällt und aus dem Verlust die Kieselerde berechnet.

kommt, die weder zersprungen sind noch irgend eine andere Veränderung zeigen. Die chemische Zusammensetzung ist:

Beryll von Schwarzenbach.

Kieselerde	67,4	p. C.
Thonerde	20,0	p. C.
Beryllerde	12,0	p. C.
Eisenoxyd	0,3	p. C.
	99,7	

Columbit (Baierit. Beudant). Dieses seltene Mineral, welches bis jetzt in Deutschland nur am Rabenstein bei Zwiesel gefunden wurde, findet sich nun auch im Pegmatit von Tirschenreuth in Association von Beryll, Uranglimmer und Schörl. Das Vorkommen ist noch ziemlich spärlich und mit Mühe konnte so viel reines Material erhalten werden, als zu den Analysen nöthig war. Bei einigen Exemplaren war die Krystallform sehr deutlich ausgebildet, so dass dieses ursprünglich die Ursache war, dieses Mineral für Columbit zu halten*).

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Das sehr fein zerriebene Mineral wurde mit sauerem schwefelsauren Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser aufgenommen und die abgeschiedene schwefelsaure Niob-Pelopsäure vom Zinnoxyd durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffammoniak getrennt, die rückständige Schwefeleisen und Schwefelmangan enthaltende Niob-Pelopsäure wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, aus den Lösungen wurden Eisen und Mangan zusammen niedergeschlagen und gewogen, dann von Neuem aufgelöst und das Mangan vom Eisen, nach der Methode mittelst kohlensaurem Baryt, getrennt.

Columbit von Tirschenreuth.

Niob-Pelopsäure	73,6
Eisenoxydul	25,1
Manganoxydul	5,2
Zinnoxyd	0,7
	101,6

Nigrin (schwarzer Rutil) kommt vor im Gneissglimmerschiefer zwischen Hohenthann und Thannhausen. Es findet sich dieses Mineral in einzelnen Körnern und abgeschliffenen Krys-

*) Herr Prof. Naumann hatte die Güte, einen solchen Krystall einer Messung mittelst eines Mikroscop-goniometer zu unterwerfen und bestätigte dadurch, noch ehe eine Analyse unternommen war, die Vermuthung, dass es Columbit und nicht Tantalit sei.

tallen von schwarzer Farbe mit diamantglänzenden Bruchflächen, und giebt ein grauschwarzes Strichpulver, welches beim Glühen an der Luft rostgelb wird und dabei 1,2 p. C. an Gew. zunimmt.

Das spec. Gewicht ist = 4,56. In Säure ist das Mineral vollkommen unlöslich; doch machen hiervon Flusssäure und kochende Schwefelsäure eine Ausnahme, denn beide lösen das feine Pulver desselben nach längerer Zeit auf. Nach dem Glühen ist das Pulver, wenn es rothgelb geworden ist, selbst in schmelzenden sauren schwefelsauren Kali fast unlöslich.

Vor dem Löthrohr ist der Nigrin unschmelzbar und zeigt mit Borax Eisenreaction.

Die Analyse des Nigrins von Hohenthann bei Tirschenreuth gab*):

Titansäure	86,2
Eisenoxydul	14,2
	100,4

) Die Analyse des Nigrins wurde wie folgt ausgeführt: Das feinpulverige Mineral wurde mit dem 10fachen Gewicht sauren schwefelsauren Kali geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst, Weinsäure hinzugebracht und das Eisen als Schwefeleisen durch Schwefelwasserstoffammonium ausgefällt. Die die Titansäure enthaltende Lösung wurde eingedampft und der Rückstand verkohlt und geglüht, wobei die Titansäure zurückblieb).

*) In einem Briefe an mich bemerkt der Herr Verf., dass ihm selbst in Betracht der Schwierigkeit der Analysen von Titanfossilien einige Bedenken gegen die Richtigkeit der mitgetheilten Analysen beigegangen seien, dass aber später ausgeführte Analysen ihm das gleiche Resultat gegeben haben. Bei fortgesetzter Beschäftigung mit dem Minerale und den Titanverbindungen überhaupt wurden die Resultate auch auf anderem Wege bestätigt.

„Vollkommen entscheidend," so schreibt der Verf., „war der Versuch, eine bestimmte Quantität des feinsten Pulvers zuerst an der Luft zu glühen, bis keine Gewichtszunahme mehr zu bemerken war, und dieses dann im Wasserstoffstrom in der Weissglühhitze längere Zeit zu glühen. Es entsprach hierbei die beim Glühen an der Luft stattfindende Gewichtszunahme genau der Sauerstoffmenge, welche 14,2 p. C. $\dot{Fe}$ aufnehmen, wenn sie in $\dddot{\overline{Fe}}$ übergehen. Die Reduction im Wasserstoff ergab ebenfalls eine Gewichtsabnahme, welche dem O des $\dot{Fe}$ und der Quantität des O entsprach, die 86,2 $\ddot{Ti}$ verlieren, wenn sie in $\dddot{\overline{Ti}}$ übergehen. Merkwürdig ist nun hierbei, dass das Mineral vollkommen die Form des Rutils hat und man bis jetzt in Abrede stellt, dass das Eisen im Rutil als $\dot{Fe}$ enthalten sei." Erdmann.

Obgleich Krystalle im Ganzen nicht selten sind, so findet man doch nie Krystalle, die eine genaue Bestimmung der Form zulassen, da sie stets abgeschliffen und auf der Oberfläche rauh und brüchig sind. Die aufgefundenen Krystalle hatten ganz den Habitus der Rutilkrystalle, auch fanden sich einige Zwillinge.

XXXIV.
Ueber eine neue Kobaltverbindung.

Von

Ed. Saint-Evre.

(*Compt. rend. XXXV*, 552.)

Die von dem Verf. schon früher beschriebene Verbindung (s. d. Journ. LIV, 85) ist von ihm weiter untersucht worden. Er hat gefunden, dass sie sich ausser nach der schon angegebenen Methode noch darstellen lässt, wenn man aus einer Lösung von salpetersaurem Kobalt durch Kali basisches blaues Salz fällt, diesen Niederschlag mit einem geringen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali in Berührung bringt und dann mittelst einer Pipette einen dünnen Strahl von Salpetersäure darauf fallen lässt. Es wird dabei Stickoxyd, Salpeter und ein gelber Niederschlag gebildet. Ferner entsteht der neue Körper, wenn man aus salpetersaurem Kobalt durch wenig überschüssiges Kali rosenrothes Kobaltoxydulhydrat fällt und in das Magma Stickoxydgas leitet. Der letztere Versuch ist so deutlich und bestimmt, dass er zu einem Vorlesungsversuche passend ist.

Dieser neue glänzend gelbe Körper bildet unter dem Mikroskop vierseitige Prismen mit ausgebildeten Pyramidenflächen. Er ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Schwefelkohlenstoff löst nur Spuren davon.

In heissem Wasser zersetzt er sich beim Abschluss der Luft unter Entwickelung von Stickoxyd. An der Luft dagegen bilden sich salpetersaure Dämpfe, während die Flüssigkeit alkalisch wird und sich in's Rosenrothe färbt; sie enthält dann gewöhnliches salpetersaures Kobalt und salpetrigsaures Kali.

Schwefelwasserstoffammoniak bewirkt fast unmittelbar die Bildung von schwarzem Schwefelkobalt.

Bei Einwirkung der Wärme entwickeln sich röthliche Dämpfe.

Wässrige Kalilösung fällt Kobaltsesquioxydhydrat. Dasselbe verliert bei 100° allmählich sein Wasser, wovon es nur 1 Aeq. zurückhält, das erst bei 155° ausgetrieben wird. Es ist übrigens in heissem Wasser etwas löslich.

Wird der Körper in einer verschlossenen Röhre erhitzt, so färbt er sich gelb-orange, schmilzt und es entwickelt sich Wasser, Untersalpetersäure und Salpetersäure. Der Rückstand besteht aus Kobaltsesquioxyd und salpetrigsaurem Kali. Behandelt man ihn so in einem Strome trockner Kohlensäure, so erhält man neben diesen Produkten auch Stickoxyd. Im Kohlenfeuer liefert er, auf dieselbe Weise behandelt, und nachdem man die Kohlensäure durch Kali, Stickoxyd durch Eisenvitriol beseitigt hat, einen Gasrückstand, welcher alle Eigenschaften des Stickstoffs zeigt.

Zur Bestimmung des Kobalts erhitzte der Verf. die Substanz mit reinem essigsauren Natron, das mit Essigsäure etwas angesäuert war, fällte das Kobalt dann durch Schwefelwasserstoff, löste das Schwefelkobalt in verdünnter Salpetersäure, verdampfte das salpetersaure Kobalt, glühte, und reducirte das erhaltene Sesquioxyd durch Wasserstoff. Man muss sich jedoch zuletzt überzeugen, dass in dem Oxyde kein Schwefel im Zustande des Sulfürs oder Oxysulfürs zurückgeblieben ist und denselben, wenn er noch darin existirte, im Zustande des schwefelsauren Baryts bestimmen, um sein Gewicht von dem Totalgewicht abzuziehen. Um das Kali zu bestimmen, muss man zuvor Kobalt als Schwefelmetall fällen.

Die Analyse führte zur Formel

$$N_2O_8, CoO, KO, {}^1/_2HO.$$

Wegen des Wassers, welches beim Erhitzen die Bildung von Sesquioxyd veranlasst, ist diese Formel zu verdoppeln,

$$2(N_2O_8, CoO, KO)HO.$$

Die Reaction lässt sich einfach auf folgende Art ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} NO_5, CoO \\ +2NO_5 \\ +4(NO_3KO) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3(NO_5KO) \\ 2NO_2 \\ 2(NO_4, CoO, KO) \end{matrix}\right.$$

Die oben gegebene Formel verlangt:

				Gef. im Mittel.
N_4	=	56	15,34	15,42
O_{16}	=	128	35,07	„
2CoO	=	76	20,82	20,48
2KO	=	96	26,30	26,50
HO	=	9	2,47	„
			100,00	

Dieses Salz scheint am einfachsten betrachtet werden zu lassen als eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure mit Kali, Wasser und Kobaltoxydul.

Es eignet sich nach der Ansicht des Verfassers, wegen r Schönheit seiner Nüance und seiner Beständigkeit bei dem nflusse oxydirender und schwefelnder Substanzen, vorzüglich Farbe, sowohl zur Oelmalerei, als auch zur Aquarell-Malerei. Versuche in dieser Hinsicht haben sehr günstige Resule gegeben.

XXXV.

Ueber einige Verbindungen von Zweifach-Chlorzinn.

Von

Casselmann.

(Ann. d. Ch. u. Ph. LXXXIII, 257.)

Zweifach-Chlorzinn mit Fünffach-Chlorphosphor, $2SnCl_2 \cdot PCl_5$, bildet sich sowohl beim directen Zusammenbringen beir Verbindungen, als auch durch Einwirkung von Dreifach- oder nffach-Chlorphosphor auf die Verbindung von Zweifach-Chlorn mit Zweifach-Chlorschwefel. 2 $(SnCl_2 + 2SCl_2)$ u. $3PCl_3 =$ $(SnCl_2 + PCl_5)$, $2PCl_5$ u. 2SCl. Zweifach-Chlorzinn und Dreich-Chlorphosphor wirken nicht auf einander ein. Man erhält e Verbindung am besten, wenn das gelbe Chlorschwefelzinn, $nCl_2 + 2SCl_2$, mit PCl_3 gemengt in einem Strome trockenen hlensäuregases erhitzt wird, bis aller Halbchlorschwefel abdestillt ist. Es bleibt dann ein Gemenge von PCl_5 und $2SnCl_2 + Cl_5$ im Rückstand, welches bei + 160° allen PCl_5 verliert und

schliesslich bei 220° die Verbindung $2SnCl_2 + PCl_5$ rein sublimiren lässt. Sie bildet kleine durchsichtige glänzende Krystalle, die schnell, selbst in einem zugeschmolzenen Rohr, zu einem amorphen Pulver zerfallen, und einen eigenthümlichen, höchst penetranten Geruch besitzen. An der Luft raucht sie, zieht Wasser an und bildet dann bisweilen zolllange klinorhombische Krystalle, die schnell zerfliessen. In einer mässigen Menge Wasser löst sich die Verbindung unter Erhitzung aber ohne Trübung, bei Zusatz von mehr Wasser scheidet sich phosphorsaures Zinnoxyd als steife Gallerte aus. Die Analyse der Substanz wurde auf folgende Weise ausgeführt: die in einer zugeschmolzenen Röhre abgewogene Menge wurde durch Oeffnen der Röhre unter Wasser mit letzterem allmählich in Berührung gebracht, bis sie völlig in Krystalle verwandelt war. Diese wurden dann herausgespült, mit Wasser übergossen und ohne das ausgeschiedene phosphorsaure Zinnoxyd zu entfernen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Es wurde als Resultat erhalten im Mittel aus 3 Analysen:

		berechnet	nach d. Formel.
Sn	25,12	25,12	
Cl	68,48	68,17	$2SnCl_2 + PCl_5$.
P	6,48	6,71	

Ueber die Verbindung von *Zweifach-Chlorzinn* mit *Zweifach-Chlorschwefel*, welche zuerst von H. Rose beschrieben ist, hat der Verf. noch nachträglich einige Beobachtungen angestellt. Am schönsten erhält man sie, wenn Chlorgas in grosser Kälte auf Musivgold einwirkt. Bei 40 und einigen Graden wird sie rasch zersetzt, sie schmilzt und entwickelt lebhaft Chlorgas, es destillirt Einfach-Chlorschwefel und Zinnchlorid ab, und zurück bleibt Halbchlorschwefel und Zinnchlorid. Schon bei 30° sublimirt die Verbindung nicht völlig ohne Zersetzung. Lässt man dieselbe in einer nur mit kleiner Oeffnung versehenen Glasröhre bei niedriger Temperatur (in Schnee eingegraben) sehr langsam Wasser anziehen, so verwandelt sie sich in eine mit saurer Flüssigkeit imprägnirte Krystallmasse, welche sich in Wasser ohne Abscheidung von Schwefel auflöst, das Wasser enthält in Lösung Zinnchlorid, Salzsäure und Schwefelsäure. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass bei langsamer Zersetzung des $SnCl_2 + 2SCl_2$

der SCl_2 sogleich in $\ddot{\text{S}}$ zerlegt wird, welche dann sich in $\dddot{\text{S}}$ umwandelt.

Krystallisirtes Zinnchlorid, durch langsames Wasseranziehen erhalten, zeigte an einigen Krystallen deutlich das klinorhombische System. Sie bestanden aus $SnCl_2 + 3\dot{H}$, schmolzen bei 80°, erstarrten beim Erkalten wieder vollständig und entliessen bei stärkerem Erhitzen Wasser und Salzsäure.

Löst man Zinn in Königswasser auf und dampft swischen 50—60° zur Trockne, so entwickelt sich Salzsäure, aber der Rückstand löst sich völlig wieder in Wasser auf und bis nach mehrmals wiederholtem Abdampfen erst ein Rückstand von Zinnoxyd bleibt. Es scheint demnach ein lösliches basisches Zinnchlorid zu bestehen.

XXXVI.

Ueber die natürliche Familie der Ericineae.

Von

Prof. **Fr. Rochleder.**

(Sitzungsber. d. Wiener Akademie Bd. IX.)

Ich habe vor einiger Zeit die Resultate der Untersuchungen mehrerer Pflanzen aus der Familie der Rubiaceae vorgelegt.*) — Diese Untersuchungen wurden über mehrere Familien ausgedehnt und in den folgenden Zeilen die Ergebnisse der Untersuchung mehrerer einheimischen Pflanzen aus der Familie der Ericineae niedergelegt. Die Herren Schwarz, Kawalier und Dr. Willigk haben die betreffenden Arbeiten in meinem Laboratorium mit Fleiss und Genauigkeit durchgeführt. Ich lasse die Einzeluntersuchungen hier folgen, und werde am Schlusse eine Uebersicht der Resultate folgen lassen.

Ueber die Calluna vulgaris (*Erica vulgaris*).

Von Fr. Rochleder.

Die ganzen Pflanzen, mit Ausnahme der Wurzel, wurden zerschnitten und mit Weingeist ausgekocht. Die dunkelgrüne

---

*) S. Bd. LVIII, 103.

Flüssigkeit wurde in einen Destillirapparat gebracht, und der Weingeist im Wasserbade abgezogen. Der Rückstand wurde mit Wasser gemischt und auf ein Filter gebracht. Auf dem Filter bleibt eine grüne Masse aus Wachs, Fett und Chlorophyll bestehend, zurück; die filtrirte Flüssigkeit ist gelb gefärbt, und enthält hauptsächlich eine eigenthümliche, Eisenoxydsalze grün färbende Gerbsäure, die ich mit dem Namen Callutannsäure bezeichnen will.

Callutannsäure.

Die erwähnte wässerige, gelbe Flüssigkeit giebt, mit Bleizuckerlösung versetzt, einen schmutziggelben Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Man bringt denselben mit dem Filter in ein Becherglas und übergiesst ihn mit sehr verdünnter Essigsäure. Es löst sich ein Theil des Niederschlages mit gelber Farbe auf, während ein anderer Theil mit grünbrauner, gelblicher Farbe ungelöst bleibt. Die Lösung wird abfiltrirt und siedend mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschusse versetzt. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, der an der Luft, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° C. sein Aussehen verändert.

Ich setze die Analyse zweier, zu verschiedenen Malen dargestellten Bleisalze hierher. Sie wurden, bei 100° C. getrocknet, zur Analyse verwendet.

I. Bleisalz der Callutannsäure.

0,3265 Substanz gaben 0,2275 Kohlensäure und 0,04[illegible] Wasser.

0,2080 Substanz gaben 0,1330 Bleioxyd oder 63,94 p. C. Bleioxyd.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

				Berechn.	Gefund.
28	Aeq.	Kohlenstoff	168,00	19,18	19,04
13	„	Wasserstoff	13,00	1,48	1,68
17	„	Sauerstoff	136,00	15,54	15,37
5	„	Bleioxyd	558,69	63,80	63,94
			875,69	100,00	100,00

$$C_{28}H_{13}O_{17}, 5PbO = (C_{14}H_6O_8, 2PbO) + PbO, HO.$$

II. Bleisalz der Callutannsäure.

[illegible]085 Substanz gaben 0,2730 Kohlensäure und 0,0570 Wasser.
[illegible]570 „ „ 0,3630 Bleioxyd.
[illegible]010 „ „ 0,2610 Bleioxyd.

Auf 100 Theile berechnet ergiebt sich hieraus folgende Zu-[illegible]mmensetzung:

			Berechn.	Gefund.	
42 Aeq. Kohlenstoff		252,000	18,34	18,22	
20 „ Wasserstoff		20,000	1,45	1,55	
26 „ Sauerstoff		208,000	15,15	15,06	
8 „ Bleioxyd		893,904	65,06	65,17	65,08
		1373,904	100,00	100,00	

$C_{42}H_{20}O_{26}, 8PbO = 3(C_{14}H_6O_8, 2PbO) + 2(PbO, HO).$

Die Zusammensetzung der wasserfreien Callutannsäure wird [illegible]nach durch die Formel $C_{14}H_6O_8$ ausgedrückt.

Wird ein auf solche Art dargestelltes Bleisalz in Wasser [illegible]theilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssig-[illegible]t mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und kochend [illegible]rirt, so erhält man eine goldgelbe Lösung der reinen Callu-[illegible]nsäure. Wird diese wässerige Lösung in eine Retorte ge-[illegible]cht und im Chlorcalciumbade, in einem Strome von Kohlen-[illegible]re das Wasser verflüchtigt, so bleibt das Hydrat der Callu-[illegible]nsäure zurück, das nach dem Zerreiben zu Pulver, eine [illegible]nsteingelbe, geruchlose Masse darstellt. Um die Feuchtigkeit, [illegible]che die Säure während dem Zerreiben angezogen hatte, zu [illegible]fernen, wurde sie über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet.

0,4080 Substanz gaben 0,7735 Kohlensäure und 0,1685 [illegible]sser, oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefund.
14 Aeq. Kohlenstoff	84	51,53	51,69
7 „ Wasserstoff	7	4,30	4,58
9 „ Sauerstoff	72	44,17	43,73
	163	100,00	100,00

$C_{14}H_7O_9 = C_{14}H_6O_8 + HO.$

Eine warme, wässerige Lösung der Callutannsäure, mit einer [illegible]nnchloridlösung versetzt, giebt einen schön-eigelben Nieder-[illegible]hlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf-[illegible]st. Die Zusammensetzung dieses, bei 100° C. getrockneten [illegible]iederschlages, war folgende:

[illegible]431 Substanz gaben 0,3035 Kohlensäure und 0,092 Wasser,
[illegible]3065 „ „ 0,1840 Zinnoxyd.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	19,33	19,20
16 „	Wasserstoff	16	1,84	2,37
20 „	Sauerstoff	160	18,42	18,40
7 „	Zinnoxyd	525	60,41	60,03
		869	100,00	100,00

$$C_{28}H_{16}O_{20}, 7SnO_2 = [2(C_{14}H_6O_8)3SnO_2] + 4[SnO_2, HO].$$

Das Salz enthält einen kleinen Ueberschuss an Säure, wahrscheinlich in Folge einer beginnenden Zersetzung, während des Auswaschens.

Mit Alkalien und alkalischen Erden, so wie mit Silberoxyd, konnte keine Verbindung der Callutannsäure erzeugt werden, indem die ersteren Salze sich rasch oxydiren, das Silberoxyd aber reducirt wird.

Die Callutannsäure erleidet in wässeriger Lösung durch Mineralsäuren, besonders unter Mitwirkung der Wärme, eine Veränderung; sie verliert Wasser oder die Elemente des Wassers und verwandelt sich in einen amorphen, gelben oder rothgelben Farbstoff, der in heissem Wasser löslich, aber beinahe unlöslich in kaltem Wasser ist. Ich nenne diesen Körper Calluxanthin. Seine Darstellung gelingt am besten, wenn zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure, tropfenweise concentrirte Schwefelsäure gesetzt wird. Die Flüssigkeit nimmt eine rothgelbe Farbe an, indem sie sich erhitzt und leicht getrübt wird. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Flocken aus, von denen man die Flüssigkeit, die man mit etwas Wasser vermischt hat, abfiltrirt. Das Calluxanthin wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es löst sich in Alkohol auf, die Lösung in alkalischen Flüssigkeiten zieht rasch Sauerstoff an und durch Zusatz von Säuren fällt aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit ein Oxydationsprodukt in rothbraunen Flocken nieder.

0,338 Calluxanthin bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7210 Kohlensäure und 0,1150 Wasser*).

Dies giebt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

---

*) Analyse, so wie die vorhergehenden sind mit Gewissenhaf-[illegible] Herrn Schwarz, meinem Assistenten, ausgeführt worden.

			Berechn.	Gefund.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	57,93	58,07
5 „	Wasserstoff	5	3,45	3,77
7 „	Sauerstoff	56	38,62	38,16
		145	100,00	100,00

$$C_{14}H_5O_7 = C_{14}H_7O_9 - 2HO.$$

Wir haben hier ein Austreten von 2 Aequiv. Wasser aus m Hydrat der Säure.

Die Callutannsäure ist im unveränderten Zustande ein Farbsff, durch dessen Anwendung sich schöne gelbe Farben erugen lassen. Eine wässrige Lösung der Säure mit Zinnchlorid d einigen Tropfen Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, bt hineingebrachte, mit Alaun gebeizte Schafwollenzeuge, je ch der Concentration, der längeren oder kürzeren Zeit, welche Zeuge mit der Flüssigkeit in Berührung sind, vom blasswefelgelb bis dunkel-chromgelb und orange. Durch Kochen r ausgefärbten Zeuge mit Seifenwasser wird die Farbe lebhafter.

Wird das Auskochen der Zweige und Blätter der *Calluna lgaris* statt mit Weingeist mit Wasser vorgenommen, so erhält n ein braungefärbtes Decoct von dicker, schleimiger Beschafheit, während Spuren eines ätherischen Oeles sich verflüchn. Die schleimige dickflüssige Beschaffenheit des Decocts hrt von einem Körper her, der, nach allen seinen Eigenschaften, der Pectingruppe gezählt werden muss.

Ausserdem kommt noch eine Säure, die ich nicht vollkomn rein erhalten konnte, in der *Calluna vulgaris* vor, von lcher ich mit aller Wahrscheinlichkeit vermuthe, dass sie tronsäure sei. Ferner enthält das Decoct einen Körper in hr kleiner Menge, den ich mit dem Namen Ericolin bezeichne, n dem weiter unten beim *Ledum palustre* ausführlicher die de sein wird.

Intersuchung der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi.*

Von A. Kawalier.

Die Blätter der Bärentraube enthalten, nach früheren Unterchungen, Gerbstoff und eine bitter schmeckende krystallisirte bstanz, die den Namen Arbutin erhielt.

Werden die Blätter mit kochendem Wasser behandelt, so hält man ein braungelbes Decoct, das mit Bleizuckerlösung ver-

mischt, einen, ins Grünliche ziehenden blassgelben Niederschlag giebt. Die vom Bleisalze abfiltrirte Flüssigkeit ist blass-weingelb gefärbt. Sie enthält etwas Zucker, Arbutin, Ericolin und eine harzartige Substanz.

Gallussäure.

Der Niederschlag, den Bleizuckerlösung in dem Decocte der Bärentraubenblätter hervorbringt, wird mit Wasser gewaschen, mit Wasser zu einem Brei angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird in einem Strome von Kohlensäuregas bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft. Nach vierundzwanzig Stunden setzen sich bräunlich gefärbte Krystalle ab, die zwischen Löschpapier gepresst, in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt werden. Die von der Kohle heiss abfiltrirte Flüssigkeit giebt farblose Krystalle, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Ihre wässerige Lösung zeigt gegen Eisenoxydsalze und andere Reagentien das Verhalten einer Gallussäure-Lösung:

0,2505 Substanz gaben 0,408 CO_2 oder 44,42 p. C. Kohlenstoff. Die krystallisirte Gallussäure $C_{14}H_6O_{10} + 2HO$ verlangt 44,68 p. C. Kohlenstoff.

Eine heisse Lösung der Säure, mit heisser Bleizuckerlösung gefällt, gab ein Bleisalz von weisser, ins Grünlichgraue ziehender Farbe.

0,832 Salz gaben 0,4199 CO_2 oder 13,76 p. C. Kohlenstoff. Das Salz gab 72,56 p. C. Bleioxyd. Die Formel $C_{14}H_2O_{10} +$ 4PbO verlangt 13,63 p. C. Kohle und 72,41 Bleioxyd.

Da sowohl das Auskochen der Blätter in einem geschlossenen Destillirapparate, als auch das Auswaschen des Bleisalzes durch Decantiren in einer geschlossenen Flasche vorgenommen und die, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit im Kohlensäurestrome eingedampft und unter der Glocke im Vacuo erkalten gelassen wurde, so kann die Gallussäure nicht aus einer andern Substanz, z. B. Galläpfelgerbsäure, entstanden, sondern sie muss in den Blättern fertig gebildet enthalten gewesen sein.

Arbutin.

Die blassgelbe, vom gallussauren Bleioxyd abfiltrirte Flüs-
ƺkeit wird in einer Retorte abdestillirt, wobei sich noch etwas
eisalz ausscheidet, das abfiltrirt wird. Man leitet hierauf Schwe-
wasserstoffgas in die Flüssigkeit, und filtrirt von dem ausge-
iedenen Schwefelblei ab. Wird das Filtrat mit Bierhefe ver
zt, so geräth es in Gährung, von einem Gehalte von Zucker,
ne dass dabei das Arbutin zersetzt würde. Wird diese Flüs-
keit, ob man sie in Gährung versetzt hat oder nicht, zur Sy-
dicke verdunstet, so scheiden sich, nach mehrtägigem Stehen,
rnförmig gruppirte Prismen von Arbutin aus derselben aus.
letzt erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Kry-
llen. Man bringt denselben auf feine Leinwand, lässt die
itterlauge abtropfen und presst die schwach braun gefärbten
ystalle aus, wobei sie beinahe farblos zurückbleiben. Durch
sen in siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle er-
lt man das Arbutin rein, in farblosen, bitterschmeckenden,
ngen, nadelförmigen Krystallen, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,323 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,5917 Grm.
l_2 und 0,184 Grm. Aq.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	50,00	49,93
24 „	Wasserstoff	24	6,25	6,32
21 „	Sauerstoff	168	43,75	43,75
		384	100,00	100,00

Die Krystalle des Arbutin sind löslich in Wasser, Alkohol
nd Aether, schmelzen bei höherer Temperatur zu einer farb-
sen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen,
dorphen Masse erstarrt, in der sich viele Risse bilden. Bei
00° C. erleiden die Krystalle keine sichtbare Veränderung. Die
ösungen des Arbutin wirken nicht auf Pflanzenfarben; Eisen-
ydsalze, Bleizuckerlösung und Bleiessig bewirken keinen Nie-
rschlag in wässriger Arbutinlösung.

Bei 100° C. getrocknet, verlieren die Krystalle des luft-
ocknen Arbutin Wasser, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

I. 0,483 Substanz gaben 0,837 CO_2.

II. 0,3635 Substanz gaben 0,701 CO_2.

III. 0,3007 Substanz (aus gegohrner Flüssigkeit dargestellt)
ben 0,5782 CO_2 und 0,1666 Aq.

IV. 0,4271 Substanz (geschmolzen) gaben 0,821 CO_2 und 0,233 Aq.

Diess giebt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	52,46	52,42	52,57	52,44	52,42
22 „	Wasserstoff	22	6,01	—	—	6,16	6,06
19 „	Sauerstoff	152	41,53	—	—	41,40	41,52
		366	100,00			100,00	100,00

Es ergiebt sich aus diesen Analysen, dass das lufttrockne Arbutin bei 100° C. zwei Aequivalente Wasser verliert.

$$\underbrace{C_{32}H_{24}O_{21}}_{\text{Lufttrocknes Arb.}} = C_{32}H_{22}O_{19} + 2HO.$$

Man ersieht zugleich aus der Analyse IV, dass durch weiteres Erhitzen bis zum Schmelzen das Arbutin kein Wasser mehr abgiebt.

Das Arbutin in Wasser gelöst, wurde in einem verschlossenen Gefässe an einem mässig warmen Orte durch mehrere Tage mit Emulsin in Berührung gelassen, welches aus süssen Mandeln, durch Zerreiben derselben mit Wasser, Versetzen mit Essigsäure, Filtriren und Ausfällen des Filtrates mit Alkohol dargestellt worden war. Die farblose Flüssigkeit färbt sich röthlich, riecht, erwärmt, schwach nach Carbolsäure, schmeckt nicht mehr rein bitter, wie die ursprüngliche Arbutin-Lösung. Nach dem Verdunsten im Wasserbade bleibt ein fester, bräunlich gefärbter Rückstand, der gepulvert und mit Aether ausgezogen wurde. Der in Aether unlösliche Theil wurde in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt und abgedampft. Nach längerem Stehen entstehen Krystalle und zuletzt verwandelt sich die ganze Masse in Traubenzuckerkrystalle. Es wurde sowohl der bei 100° C. getrocknete Traubenzucker, als der bei gewöhnlicher Temperatur, über Schwefelsäure im Vacuo getrocknete Zucker analysirt. Der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete gab folgende Resultate bei der Analyse:

0,5305 Substanz gaben 0,7130 CO_2 und 0,337 Aq.

			Berechn.	Gefund.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	36,36	36,64
14 „	Wasserstoff	14	7,07	7,05
14 „	Sauerstoff	112	56,57	56,31
		198	100,00	100,00

Alle Eigenschaften der analysirten Substanz stimmen vollkommen mit denen des Traubenzuckers überein.

Arctuvin.

Die ätherische Lösung, welche den Traubenzucker ungelöst liess, giebt beim Verdunsten braungefärbte Krystalle, die in Wasser gelöst werden. Man setzt der Lösung Thierkohle zu und filtrirt nach 24 Stunden die Lösung von der Kohle ab. Bei langsamen Verdunsten an einem kühlen Orte setzen sich braun gefärbte, zolllange, halb zolldicke Krystalle ab. Die braune Farbe rührt von einer geringen Menge einer Verunreinigung her, die übrigens so wenig beträgt, dass sie, wie die Analyse der braunen Krystalle zeigt, keinen Einfluss auf das Ergebniss der Analyse ausübt. Die Analyse derselben ist unten unter I. angeführt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol oder Aether, und wiederholte Behandlung mit Thierkohle, werden farblose, 4—6 Linien lange, 2—3 Linien dicke Krystalle erhalten. Es sind vierseitige Prismen, von bitter-süssem Geschmack. Erhitzt schmelzen sie; bei 100° C. erleiden sie keine Veränderung. Durch vorsichtiges Erhitzen können sie sublimirt werden.

I. 0,2806 Gr. der braunen Krystalle gaben 0,6621 Gr. CO_2 und 0,143 Gr. Aq.

II. 0,256 „ farblose Prismen, aus Aether krystallisirt, gaben 0,606 Gr. CO_2 und 0,1284 Aq.

III. 0,2345 „ farblose, lange Nadeln aus Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt, gaben 0,5532 Gr. CO_2 und 0,120 Gr. Aq.

IV. 0,1887 „ von derselben Menge gaben 0,096 Gr. Aq.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	64,51	64,35	64,55	64,34	
10 „	Wasserstoff	10	5,38	5,65	5,57	5,70	5,65
7 „	Sauerstoff	56	30,11	30,00	29,88	29,96	
		186	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel des Arctuvin = $C_{20}H_{10}O_7$.

Das Arctuvin ist das einzige Produkt, welches durch die Einwirkung des Emulsins auf Arbutin neben Traubenzucker gebildet wird.

$$\underbrace{C_{32}H_{24}O_{21}}_{\text{Lufttrockn. Arb.}} = \underbrace{C_{20}H_{10}O_7}_{\text{Arctuvin.}} + \underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Traubenzucker.}}$$

$$\underbrace{C_{32}H_{22}O_{19}}_{\text{bei 100° C. getrocknetes Arbutin.}} = \underbrace{C_{20}H_{10}O_7}_{\text{Arctuvin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{bei 100° getr. Traubenzucker.}}$$

Die wässrige Lösung des Arctuvin mit Bleiessig und etwas Ammoniak versetzt, giebt einen weissen Niederschlag, der bald missfarbig und braungrau wird. Setzt man tropfenweise Eisenchloridlösung zu einer wässerigen Lösung von Arctuvin, so giebt jeder Tropfen der Eisenlösung eine blaue Farbe, die im nächsten Augenblicke grün wird und verschwindet; die Lösung ist bräunlichgelb gefärbt. Es bildet also das Arctuvin, auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes, zuerst eine blaue Verbindung, wie das Saligenin, die aber verschwindet, weil das Eisenoxydsalz das Arctuvin oxydirt.

Das Arctuvin mit einer wässerigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali in der Kälte zusammengebracht, wird augenblicklich oxydirt, es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssiger Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit dunkelbraunrother Farbe löst. Beim Erkalten scheidet sich sehr wenig ab. Wird aber die filtrirte Lösung mit Salzsäure vermischt, so fällt die Chromoxydverbindung von schwarzer Farbe in Flocken nieder. Ihre Zusammensetzung, die übrigens nicht constant ist, entspricht zunächst der Formel $2(C_{20}H_{13}O_{25}) + HO + 5Cr_2O_3$.

Wird Arctuvin, mit etwas Wasser befeuchtet, bei Zutritt der Luft der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt, so färbt es sich bald schwarz. Nach dem Trocknen bei 100° C. ist diese gebildete stickstoffhaltige Verbindung grau, wird aber, durch Befeuchten mit Wasser, wiederum schwarz.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0,7025 Substanz gaben 0,9243 CO_2 und 0,192 Aq.
II. 0,3995 „ „ 0,3522 Platin.

Dies entspricht folgendem Resultate:

			Berechn.	Gefund.
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	36,14	35,88
10 „	Wasserstoff	10	3,01	3,03
3 „	Stickstoff	42	12,65	12,52
20 „	Sauerstoff	160	48,20	48,57
		332	100,00	100,00

Schreibt man die Formel $C_{20}H_{10}N_{3}O_{20} = C_{20}H_{6}N_{2}O_{19} + NH_{4}O$, so erklärt sich die Bildung dieses Körpers, den ich mit dem Namen Arctuveïn bezeichne, aus dem Arctuvin einfach durch die Aufnahme von 2 Aequival. Ammoniak und den Austritt von 10 Aequival. Wasserstoff unter Eintritt von 12 Aequivalenten Sauerstoff.

$C_{20}H_{10}O_{7} + N_{2}H_{6} + 12O - 10HO = C_{20}H_{6}N_{2}O_{19}$, welche Substanz sich mit 1 Aequivalent Ammoniak vereinigt.

Wenn man die Formel des Arctuvin $C_{22}H_{12}O_{7}$ betrachtet, so zeigt sich, dass dieser Körper als ein Campher oder ein Oxyd eines Oeles $C_{10}H_{8}$ betrachtet werden kann, in welchem ein Theil des Wasserstoffes durch Sauerstoff vertreten ist.

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{14}}_{\text{2 Aeq. Arctuvin.}} + H_{12} - O_{12} = C_{40}H_{32}O_{2} \text{ oder } 2.(C_{20}H_{16}O)$$

Das Terpentinöl und viele andere ätherische Oele, der Campher der Laurineen u. s. w. enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Atomverhältnisse wie 5 : 4.

Wir werden später sehen, dass ein ätherisches Oel aus den Blättern der Bärentraube künstlich dargestellt werden kann, welches Kohle und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthält.

Das Arctuvin enthält ferner die Elemente von 1 Aeq. Oxalsäure und 1 Aeq. salicyligsaurem Aethyloxyd. $C_{2}O_{3} + C_{4}H_{5}O + C_{14}H_{5}O_{3} = C_{20}H_{10}O_{7}$. In der *Gaultheria procumbens* kommt ein Stoff vor, der unter gewissen Veranlassungen salicylsaures Methyloxyd liefert. Die *Gaultheria procumbens* gehört derselben natürlichen Familie an, wie *Arctostaphylos uva ursi.*

Das Arctuvin ist Gallussäure, von der sich die Elemente der Oxalsäure und Ameisensäure getrennt haben.

$$\underbrace{C_{28}H_{16}O_{24}}_{\text{Wasserhalt. Gallussäure.}} = \underbrace{C_{20}H_{10}O_{7}}_{\text{Arctuvin.}} + \underbrace{3(C_{2}HO_{4})}_{\text{Oxalsäure.}} + \underbrace{C_{2}H_{2}O_{4}}_{\text{Ameisensäure.}} + HO.$$

Es geht aus dem Zerfallen des Arbutin in Zucker und einen indifferenten Körper, das Arctuvin, hervor, dass das Arbutin eine dem Salicin und Phlorrhizin nahe stehende Substanz ist. Gleich wie das Phlorrhizin färbt es sich, mit Luft und Ammoniak in Berührung, wiewohl äusserst schwach, blau.

Das Arctuvin liesse sich, dem Phloretin gegenüber, als ein Oxyd eines Radicals $C_{10}H_5$ betrachten, das auch im Phloretin enthalten anzunehmen wäre, wenn man für das Phloretin die Formel Liebig's $C_{30}H_{15}O_{10}$ annimmt.

$$\text{Arctuvin} = 2.(C_{10}H_5) + O_7.$$
$$\text{Phlorrhizin} = 3.(C_{10}H_5) + O_{10}.$$

In den Blättern der Bärentraube ist eine Substanz enthalten, die, ähnlich dem Emulsin, die Fähigkeit besitzt, das Arbutin in Zucker und Arctuvin zerfallen zu machen. Aus einer Mutter lauge, aus welcher Arbutin auskrystallisirt war, liessen sich, nach mehrere Wochen langem Stehen, Krystalle von Arctuvin erhalten, die früher in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden konnten.

Aus der Mutterlauge des Arbutin kann durch Behandlung mit Aether alles Arbutin entfernt werden, sie enthält, wenn sie nicht früher mit Bierhefe in Gährung versetzt wurde, Zucker, ferner Ericolin und eine braune harzartige Materie.

Harzartige Materie.

Wird die Mutterlauge des Arbutin mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und erwärmt, so scheidet sich eine Harzmasse aus, die durch Lösen in Alkohol und Fällen der filtrirten Lösung mit Wasser gereinigt werden kann. Bei 100° C. getrocknet stellt dieser Körper ein sprödes, beinahe schwarzes Harz dar, leicht zu einem dunkelbraunen Pulver zerreiblich, das erhitzt, schmilzt und angezündet mit russender Flamme verbrennt.

I. 0,319 Substanz (mit Schwefelsäure gefällt) gaben, bei 100° C. getrocknet, 0,737 CO_2 und 0,159 Aq.

II. 0,3448 Substanz (mit Salzsäure bereitet) gaben 0,7956 CO_2 und 0,1492 Aq.

Die Substanz hinterlässt beiläufig 0,0002 p. C. Asche.

			Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
80 Aeq.	Kohlenstoff	480	62,90	62,99	62,92
35 „	Wasserstoff	35	4,58	5,32	4,80
31 „	Sauerstoff	248	32,52	31,69	32,28
		763	100,00	100,00	100,00

$$C_{80}H_{35}O_{31} = 2(C_{40}H_{17}O_{15}) + HO.$$
$$C_{40}H_{17}O_{15} = C_{40}H_{32} - H_{15} + O_{15}.$$

$C_{40}H_{32}$ ist die Zusammensetzung des Terpentinöles oder ıer polymeren Verbindung.

Ericinol.

In der Mutterlauge des Arbutin befindet sich eine Substanz, s Ericolin, die auch in dem Kraute von *Erica vulgaris*, den ıttern von *Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* kleiner Menge, in grösserer in den Blättern von *Ledum lustre* enthalten ist. Die Bärentraubenblätter enthalten eben- s wenig von diesem Körper, der durch Erwärmen mit Salz- ıre oder Schwefelsäure zerfällt und dabei ein flüchtiges Oel iert. Daher kommt es, dass bei der Darstellung des oben vähnten Harzes mit dem Wasser ein flüchtiges Oel verdunstet, s Ericinol, was der Zersetzung des Ericolin seinen Ursprung dankt.

Dieses Oel besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangeneh- ?n Geruch, ist, frisch bereitet, farblos, zieht mit Begierde uerstoff an, und färbt sich dadurch zuletzt dunkelbraun. Je ıchdem es mehr oder minder lange Gelegenheit gehabt hat, ıerstoff aufzunehmen, ist der Sauerstoffgehalt verschieden oss, den Kohlenstoff und Wasserstoff enthält es, wie die nach- lgende Analyse zeigt, in demselben Verhältnisse, wie das Ter- ntinöl.

Das Oel, was zur folgenden Analyse diente, hatte durch ehrere Tage Gelegenheit gehabt, Sauerstoff aufzunehmen.

0,135 Substanz, über CaCl getrocknet, gaben 0,3374 CO_2 ıd 0,114 Aq.

			Berechn.	Gefund.
20	Aeq. Kohlenstoff	120	68,18	68,15
16	„ Wasserstoff	16	9,09	9,37
5	„ Sauerstoff	40	22,73	22,48
		176	100,00	100,00

Ausser den angeführten Substanzen enthalten die Blätter der ırentraube Wachs, Fett und Chlorophyll, Pflanzenfaser und ıuren einer Gerbsäure, neben der Gallussäure.

Untersuchung der Blätter des *Rhododendron ferrugineum.*

Von Robert Schwarz.

Werden die Blätter des *Rhododendron ferrugineum* mit Weingeist ausgekocht, der Alkohol von dem grünen Decocte im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gemengt, auf ein Filtrum gebracht, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, während ein grünes Gemenge von Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll auf dem Filter bleibt.

Die filtrirte wässrige Flüssigkeit, die durch Eisenoxydsalze stark grün gefärbt wird, giebt mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, der, mit verdünnter Essigsäure übergossen, unter Zurückbleiben einer grünlichgelben Masse sich mit goldgelber Farbe löst. Diese Lösung wird filtrirt, zum Sieden erhitzt und mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss versetzt. Es bildet sich ein schön chromgelber Niederschlag, der, ohne eine Veränderung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann.

Ich setze hierher die Analyse eines auf diese Weise bereiteten Bleisalzes.

0,4010 Substanz bei 100° C. getrocknet gaben 0,4150 Kohlensäure und 0,0825 Wasser.

0,2735 Substanz gaben 0,1355 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,000	28,21	28,20
19 „	Wasserstoff	19,000	2,13	2,28
22 „	Sauerstoff	176,000	19,70	19,57
4 „	Bleioxyd	446,952	49,96	49,95
		893,952	100,00	100,00

$$C_{42}H_{19}O_{22}, 4PbO = 3(C_{14}H_6O_7, PbO) + PbO, HO.$$

Die Rhodotannsäure hat also im wasserfreien Zustande, die der Formel $C_{14}H_6O_7$ entsprechende Zusammensetzung.

Wird ein auf diese Weise erhaltenes Bleisalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und siedend filtrirt, so erhält man eine sattgelbe Lösung der reinen Rhodotannsäure, aus welcher diese Säure durch Abdestilliren des Wassers im Chlorcalciumbade in einem Strome von Kohlensäure dargestellt werden kann. Gepulvert ist sie ein bernsteingelbes, säuerlich-adstringi-

ides Pulver. Nach dem Zerreiben wurde sie über Schwefel-ure in den leeren Raum gebracht

Die beiden Analysen sind mit Säuren von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

I. 0,3995 Substanz gaben 0,803 Kohlensäure und 0,167 asser.

II. 0,2825 Substanz gaben 0,569 Kohlensäure, 0,1945 ibstanz hinterliessen 0,003 Asche oder 1,5 pCt.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

				Gefund.	
			Berechn.	I.	II *)
56 Aeq.	Kohlenstoff	336	55,00	54,81	55,01
27 „	Wasserstoff	27	4,41	4,64	„
31 „	Sauerstoff	248	40,59	40,55	„
		611	100,00	100,00	

$C_{56}H_{27}O_{31} = 3(C_{14}H_7O_8) + C_{14}H_6O_7$ oder $4(C_{14}H_6O_7) + 3HO$.

Die wässrige Lösung der Rhodotannsäure verhält sich gegen Zinnchlorid ganz ähnlich der Callutannsäure. Das Zinnsalz ist von schön gelber Farbe und lässt sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen.

0,409 Salz gaben 0,3025 Kohlensäure und 0,109 Wasser.

0,319 Substanz gaben 0,173 Zinnoxyd.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Formel:

			Berechn.	Gefund.
140 Aeq.	Kohlenstoff	840,0	22,61	22,39
87 „	Wasserstoff	87,0	2,34	2,96
97 „	Sauerstoff	776,0	20,89	20,42
27 „	Zinnoxyd	2025,0	54,16	54,23
		3728,0	100,00	100,00

$C_{140}H_{87}O_{97}, 27SnO_2 = 10(C_{14}H_8O_9, 2SnO_2) + 7Sn_2O, HO$.

Das Resultat der Analyse stimmt auch nahe mit der Formel $C_{14}H_9O_{10}, 3SnO_2$.

Die wässrige Lösung der reinen Rhodotannsäure giebt beim Erwärmen mit Mineralsäuren einen rothgelben, im unreinen Zustande einen rothbraunen Niederschlag. Der aus unreiner Säure dargestellte Körper hatte alle Eigenschaften und dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Phlobaphen. Die aus reiner Säure dargestellte Substanz, die ich mit dem Namen Rhodoxanthin bezeichne, und die auf dieselbe Art dargestellt wird, wie das Calluxanthin, mit dem es auch sehr ähnliche Eigen-

*) Nach Abzug der Asche.

schaften zeigt, wurde im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse verwendet.

0,2477 Substanz gaben 0,476 Kohlensäure u. 0,104 Wasser.

Dies entspricht folgenden Zahlen, auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefund.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	52,66	52,40
15 „	Wasserstoff	15	4,70	4,66
17 „	Sauerstoff	136	42,64	42,94
		319	100,00	100,00

$$C_{18}H_{15}O_{17} = C_{44}H_7O_8 + C_{14}H_8O_9 \text{ oder } 2(C_{14}H_7O_8) + HO.$$

Offenbar wäre das eine Aequivalent Wasser bei 100° C. auszutreiben, allein der Körper veränderte bei 100° C. sein Aussehen so, dass von dem Trocknen bei höherer Temperatur abgestanden werden musste.

Werden die Blätter des Rhododendron ferrugineum in einer Destillirblase mit Wasser ausgekocht, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel von eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruch über, das zur Classe der zahlreichen Oele gehört, die den Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthalten, wie das Terpentinöl.

Das Oel ist in den Blättern des Rhododendron ferrugineum in sehr kleiner Menge enthalten, so dass es nicht möglich war, eine ausgedehntere Untersuchung desselben vorzunehmen. Es besitzt eine lichtgelbe Farbe, durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure wird es farblos und nimmt einen, dem Terpentinöl ähnlichen Geruch an.

Ich setze hier die Analysen neben einander, die mit solchen Oelen dargestellt wurden, nachdem man sie über Chlorcalcium getrocknet hatte.

0,202 Substanz gaben 0,623 Kohlensäure und 0,214 Wasser.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefund.
80 Aeq.	Kohlenstoff	480	84,51	84,19
64 „	Wasserstoff	64	11,26	11,22
3 „	Sauerstoff	24	4,23	4,59
		568	100,00	100,00

0,256 Substanz gaben 0,806 Kohlensäure und 0,459 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
80 Aeq.	Kohlenstoff	480	85,71	85,85
64 „	Wasserstoff	64	11,43	11,73
2 „	Sauerstoff	16	2,86	2,42
		560	100,00	100,00

Wahrscheinlich liesse sich der Sauerstoff enthaltende Theil des Oeles durch Behandlung des Oeles mit Kalium entfernen, die zu geringe Menge des Materials machte alle derlei Versuche unmöglich.

In dem wässrigen Decocte der Blätter ist ausser der Rhodotannsäure noch eine Säure enthalten, die alle Reactionen der Citronsäure gab, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Ferner finden sich im wässrigen Decocte noch unbedeutende Mengen von Ericolin, und einige dunkelgefärbte Oxydationsproducte der Rhodotannsäure.

In dem Wasser, welches bei dem Auskochen der Blätter des Rhododendron ferrugineum in einem Destillirapparate mit den geringen Mengen von ätherischem Oele übergeht, sind sehr geringe Mengen fetter Säuren enthalten. Sättigt man das Wasser mit etwas kohlensaurem Natron und dampft die Flüssigkeit ab, so bleibt ein Salzrückstand, der, mit Schwefelsäure befeuchtet, den Geruch der Essigsäure oder Ameisensäure, so wie den der Buttersäure entwickelt.

Untersuchung der Blätter von *Ledum palustre*.

Von Dr. Erwin Willigk.

Wenn die Blätter von *Ledum palustre* in einem Destillirapparate mit Wasser ausgekocht werden, erhält man ein braunrothes Decoct, während mit den Wasserdämpfen sich ein ätherisches Oel verflüchtigt, nebst kleinen Mengen von flüchtigen, fetten Säuren.

Das braunrothe Decoct giebt auf Zusatz von Bleizucker anfangs einen in Essigsäure beinahe unlöslichen Niederschlag von schmutzig-brauner Farbe, später entsteht ein gelber, in verdünnter Essigsäure leicht löslicher Niederschlag. Der erste Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit essigsäurehaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser ausgewaschen, dann durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und die so gereinigte Lösung verdunstet. Aus der concentrirten Lösung krystallisirte nach mehrere Monate langem Stehen die Citronsäure in grossen, regelmässigen Krystallen aus.

Wird das wässrige Decoct so lange mit Bleizuckerlö ausgefällt, bis der Niederschlag in Essigsäure löslich ist, von dem Niederschlage die Flüssigkeit abfiltrirt und mit dre sisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entsteht ein gelber derschlag, der, mit Wasser ausgewaschen und durch Schw wasserstoff zersetzt, eine Lösung der Gerbsäure des *Ledum lustre* giebt, die vom Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserl zur Trockne gebracht wurde. Die bei 100° C. getrock Säure gab folgendes Resultat bei der Analyse:

I. 0,353 Substanz gaben 0,705 Kohlensäure und 0, Wasser.

II. 0,356 Säure gaben 0,7125 Kohlensäure u. 0,166 Wa

III. 0,344 Säure hinterliessen 0,004 feuerbeständ Rückstand.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

			Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	55,44	55,20	55,07
15 „	Wasserstoff	15	4,95	5,10	5,13
15 „	Sauerstoff	120	39,61	39,70	39,80
		303	100,00	100,00	100,00

$$C_{28}H_{15}O_{15} = 2(C_{14}H_6O_6) + 3HO.$$

Das getrocknete und gepulverte Hydrat dieser Säure, ich mit dem Namen Leditannsäure bezeichne, stellt ein röthli Pulver dar, geruchlos, in Wasser so wie in Alkohol leicht lich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel gefärbt, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth. Durch Alk wird die wässrige Lösung dunkel gefärbt, an der Luft bald br Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, b sich in der Wasserlösung der Säure ein bald mehr rother, mehr gelbrother Körper, in der Kälte entsteht derselbe Kö von hellgelber Farbe auf Zusatz von concentrirter Schwefels

Es wurden zwei Bleisalze dieser Säure dargestellt, eine bei 100° C. getrocknet, das andere über Vitriolöl im V von Feuchtigkeit befreit, zur Analyse verwendet.

I. *Bleisalz*. Ein wässriges Decoct der Blätter von dum palustre wurde mit neutralem, essigsauren Bleioxyd gefällt, der Niederschlag durch ein Filter entfernt und die F sigkeit mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der

ıdene gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei
|⁰ C. getrocknet, gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0,4265 Subst. gaben 0,5045 Kohlensäure und 0,096 Wasser.
0,3680 Salz gaben 0,173 Bleioxyd.

Oder auf 100 Theile berechnet:

				Berechn.	Gefund.
140	Aeq.	Kohlenstoff	840,00	32,22	32,26
60	„	Wasserstoff	60,00	2,30	2,49
60	„	Sauerstoff	480,00	18,42	18,25
11	„	Bleioxyd	1227,16	47,06	47,00
			2607,16	100,00	100,00

$$C_{140}H_{60}O_{60}, 11PbO = 10.(C_{14}H_6O_6) + 11PbO,$$

so ein Gemenge von

$$9(C_{14}H_6O_6, PbO) \text{ mit } 1.(C_{14}H_6O_6, 2PbO).$$

Die Formel der wasserfreien Säure ist demnach $C_{14}H_6O_6$.

II. *Bleisalz.* Aus einem wässrigen Decocte der Blätter urde ganz auf ähnliche Weise, wie in I. ein Bleisalz bereitet ıd im Vacuo getrocknet, zur Analyse verwendet.

0,480 Subst. gaben 0,5015 Kohlensäure und 0,116 Wasser.
0,434 Substanz gaben 0,212 Bleioxyd.
0,378 Substanz gaben 0,185 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

				Berechn.	Gefund.
98	Aeq.	Kohlenstoff	588,00	28,66	28,54
51	„	Wasserstoff	51,00	2,49	2,68
51	„	Sauerstoff	408,00	19,89	19,84
9	„	Bleioxyd	1004,04	48,96	48,94
			2051,04	100,00	100,00

$$C_{98}H_{51}O_{51}, 9PbO = 7(C_{14}H_6O_6, PbO, HO) + 2(PbO, HO).$$

Es wurde weiter oben schon erwähnt, dass in der wässegen Lösung der Leditannsäure durch Salzsäure und Schwefelsure ein rothgelber oder rother Körper erzeugt wird, den ich edixanthin nennen will. Er ist leicht in Alkohol und Alkalien slich, seine weingeistige Lösung giebt mit einer weingeistigen leizuckerlösung einen rothbraunen Niederschlag. Ein durch chwefelsäure erzeugtes Ledixanthin wurde mit Wasser gewaschen nd bei 100⁰ C. getrocknet zur Analyse verwendet:

0,300 Subst. gaben 0,670 Kohlensäure und 0,1215 Wasser.

Dies giebt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	60,87	60,90
6 „	Wasserstoff	6	4,35	4,50
6 „	Sauerstoff	48	34,78	34,60
		138	100,00	100,00

Es entsteht daher das Ledixanthin aus der Leditannsäure durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser.

Unterwirft man diesen Körper der trocknen Destillation, so erhält man neben einem dunklen Oele eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Krystallen erstarrt. Durch Pressen zwischen Löschpapier, Umkrystallisiren und Sublimation erhält man sie völlig rein. Diese Krystalle geben alle Reactionen des Brenzcatechin, ihre Menge ist aber sehr gering, die Ausbeute aus 30 Pfund Blättern Ledum betrug nur 250 Milligramme.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass beim Auskochen der Blätter des *Ledum palustre* mit Wasser sich mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel verflüchtiget. Dieses Oel ist blassgelb, riecht ausnehmend stark, nicht unangenehm, setzt kein Stearopten ab, wie dies von einigen Chemikern beobachtet wurde, und ist ziemlich löslich in Wasser. Ueber Chlorcalcium entwässert, gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

0,278 Subst. gaben 0,8395 Kohlensäure und 0,273 Wasser.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
80 Aeq.	Kohlenstoff	480	82,33	82,35
63 „	Wasserstoff	63	10,80	10,89
5 „	Sauerstoff	40	6,87	6,76
		583	100,00	100,00

$$C_{80}H_{63}O_5 = 7\,(C_{10}H_8) + C_{10}H_7O_5.$$

Es wäre demnach ein Gemenge eines mit dem Terpentinöl isomeren Oeles mit einem Oxydationsproduct desselben. Die Formel $C_{80}H_{63}O_5$ lässt sich auch betrachten als $3\,(C_{20}H_{16}O) + (C_{20}H_{15}O_2)$.

Die Ausbeute war zu gering, um Versuche zur Trennung anzustellen oder Verbindungen des Oeles zur Analyse zu bereiten.

Wird das mit dem Oele überdestillirte Wasser mit etwas kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne verdunstet, so

ibt ein Salzrückstand, der, mit Schwefelsäure befeuchtet, den
ruch der Essigsäure oder Ameisensäure neben dem der Va-
iansäure entwickelt. Die Menge der fetten Säuren ist äusserst
·ing.

Wird das wässrige Decoct der Blätter von *Ledum palustre*
t basisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, die vom Nieder-
hlag abfiltrirte Flüssigkeit vom Blei befreit und eingedampft,
s concentrirte Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt
d der Destillation unterworfen, so scheidet sich aus der Flüs-
gkeit eine bedeutende Menge eines harzartigen Körpers aus,
ihrend unter Entwickelung von Kohlensäure mit dem Wasser
ı ätherisches Oel übergeht, welches in nichts von dem Oele
terschieden ist, welches fertig gebildet in den Blättern ent-
lten ist. Durch Stehen über Chlorcalciumstücken entwässert,
b es bei der Analyse folgende Resultate.

0,2505 Subst. gaben 0,7265 Kohlensäure u. 0,240 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zu-
mmensetzung.

			Berechn.	Gefund.
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	79,47	79,08
15 „	Wasserstoff	15	9,93	10,33
2 „	Sauerstoff	16	10,59	10,59
		151	100,00	100,00

Die Formel $C_{40}H_{31}O_4$ stimmt noch genauer mit der Analyse
erein. Jedenfalls ergiebt sich aus dieser Zusammensetzung,
ıss das Oel ein oxydirter Kohlenwasserstoff ist, der ursprüng-
h, dem Terpentinöl isomer zusammengesetzt war.

Das Oel, welches auf diese Weise aus den Blättern des
hododendron ferrugineum, der *Calluna vulgaris*, *Erica her-
cea* und *Arctostaphylos uva ursi* erhalten werden kann und
icinol genannt wurde, ist ein Product der Einwirkung der
hwefelsäure, auf eine in diesen Pflanzen enthaltene geruchlose
bstanz, das Ericolin. Der Ausbeute an Ericinol nach zu
hliessen, enthalten die Blätter von *Ledum palustre* weit mehr
icolin als die übrigen genannten Pflanzen.

Der harzartige Körper, welcher sich aus der Flüssigkeit aus-
heidet, aus welcher das Ericinol abdestillirt wurde, wird von
r sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser zu wiederholten
ılen gewaschen und damit ausgekocht, in Alkohol gelöst, die
trirte Lösung in Wasser gegossen und erhitzt. Das ausge-

schiedene, zusammengeballte Harz wird gepulvert, was leicht zu bewerkstelligen ist, da es beim Erkalten spröde wird und im Vacuo getrocknet.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,4055 Subst. gaben 1,0255 Kohlensäure u. 0,237 Wasser.

In 100 Theilen entsprechend folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	68,96	68,97
34 „	Wasserstoff	34	6,51	6,49
16 „	Sauerstoff	128	24,53	24,54
		522	100,00	100,00

$$C_{60}H_{34}O_{16} = 3(C_{20}H_{11}O_5) + HO - C_{20}H_{11}O_5 = C_{20}H_{16} - H_5 + O_5.$$

Es ist dieses Harz ebenfalls wie das von Kawalier aus *Arctostaphylos uva ursi* auf gleiche Weise erhaltene Harz, als ein Oxydationsproduct eines, dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffes anzusehen.

Nachschrift zur Untersuchung des Ledum palustre.

Von Fr. Rochleder und R. Schwarz.

Da Hr. Dr. Willigk durch seine Anstellung an der deutschen Oberrealschule zu Prag zum mindesten auf so lange, bis dort ein Laboratorium eingerichtet sein wird, gehindert ist, diese Arbeit zu vollenden, haben wir einige Versuche mit den Blättern des *Ledum palustre* angestellt, die den, von Dr. Willigk erhaltenen Resultaten zur Bestätigung dienen mögen.

Wir haben versucht, die Leditannsäure auf die Weise darzustellen, wie die Callutannsäure und Rhodotannsäure. Es wurde zu diesem Zwecke eine weingeistige Abkochung der Blätter, nach dem Abdestilliren des Weingeistes mit Wasser vermischt filtrirt, von der ausgeschiedenen grünen Masse von Wachs, Blattgrün, Fett und Harz abfiltrirt und mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt und die abfiltrirte essigsaure Lösug mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd in der Siedhitze gefällt, wodurch ein schöngelber Niederschlag entstand, der von dem auf diese Art dargestellten callutannsauren oder rhodotannsauren Bleioxyd kaum zu unterscheiden ist. Dieser Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Kochen er-

zt und heiss abfiltrirt liefert eine schöngelbe Lösung der Le-
annsäure, die in einer Retorte im Chlorcalcium-Bade, in ei-
m Strom von Kohlensäure zur Trockne verdunstet wurde.
r gepulverte Rückstand wurde im Vacuo getrocknet, er gab
i der Analyse folgende Zahlen:

0,2870 Subst. gaben 0,5245 Kohlensäure u. 0,1380 Wasser.

0,5035 Substanz hinterliessen 0,0105 feuerbeständigen Rück-
ınd oder 2,08 p. C.

Dies giebt auf 100 Theile aschenfreier Substanz berechnet,
lgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	50,91	50,89
9 „	Wasserstoff	9	5,45	5,46
9 „	Sauerstoff	72	43,64	43,65
		165	100,00	100,00

$$C_{14}H_9O_9 = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{wasserfreie Säure}} + 3HO.$$

Die wässrige Lösung der Säure erwärmt und mit Zinn-
ılorid versetzt, giebt einen schöngelben Niederschlag, der, im
acuo getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte:

0,2310 Subst. gaben 0,1955 Kohlensäure u. 0,0635 Wasser.

0,2720 Subst. gaben 0,1360 Zinnoxyd.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zu-
ımmensetzung:

			Berechn.	Gefund.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	22,95	23,07
21 „	Wasserstoff	21	2,87	3,05
21 „	Sauerstoff	168	22,95	23,88
5 „	Zinnoxyd	375	51,23	50,00
		732	100,00	100,00

$$C_{28}H_{21}O_{21}, 5\,SnO_2 = 2(C_{14}H_9O_9, SnO_2) + 3(SnO_2, HO).$$

Aus einer auf die angegebene Weise dargestellten wässri-
n Lösung der Leditannsäure erhält man durch Einwirkung
n Schwefelsäure das Ledixanthin als schön citrongelbe oder
anienrothe Masse.

Werden die Blätter von *Ledum palustre* mit Wasser aus-
kocht, das Decoct bei einer nicht bis zum Sieden gehenden
ärme verdunstet, bis der Rückstand honigdick geworden ist,
nd dieser mit Weingeist von 40 Graden vermischt, so scheidet
ch ein grosser Theil als unlöslich in Weingeist aus, während
n anderer mit rothbrauner Farbe sich löst. Der in Weingeist

unlösliche Theil mit Wasser behandelt, ist nunmehr nur noch theilweise in demselben löslich. Wird diese wässrige Lösung zum Sieden erhitzt, ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt und dann Alkohol hinzugegossen, so scheiden sich helle, voluminöse Flocken einer Substanz aus, die, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, sich zu einem blassröthlichen Pulver zerreiben lässt. Der gefundenen Zusammensetzung nach scheint dieser Körper ein Gemenge von Pectin und Parapectin zu sein.

Der alkoholische Auszug des wässrigen Extractes der Blätter von *Ledum palustre* wurde eingedampft und nachdem der Alkohol verflüchtigt war, mit Barytlösung versetzt. Der gelbe, sich schnell bräunende Niederschlag, der grösstentheils aus leditannsaurem Baryt besteht, wurde abfiltrirt und Kohlensäure in das Filtrat geleitet. Es fiel kohlensaurer Baryt nieder, gemengt mit einem rothen Oxydationsproduct der Gerbsäure, das durch den überschüssigen Baryt in Lösung gehalten war. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, der Niederschlag, der noch etwas Gerbsäure und Citronsäure enthielt, abfiltrirt und das Filtrat mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschuss versetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, lässt ein weisses Bleisalz fallen, das abfiltrirt und mit Weingeist gewaschen wurde. Unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, erhält man daraus eine blassgelbe Flüssigkeit, die in einem Strom von Kohlensäuregas in einem Chlorcalciumbade verdunstet, einen Rückstand hinterliess, der mit Schwefelsäure haltendem Wasser erwärmt unter Absatz brauner Flocken den Geruch des Ericinols sogleich entwickelte. Dieser Körper ist das Ericolin. Es zerfällt durch Säuren in höherer Temperatur in Ericinol-und wenigstens noch einen Körper, der das Aussehen der Huminsubstanzen besitzt. Ob andere Producte nebenbei entstehen, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben, wollen wir einstweilen dahingestellt sein lassen. Willigk hatte eine Entwickelung von Kohlensäure bemerkt, als er das ericolinhaltige Extract mit Schwefelsäure destillirte.

Eine Analyse des bei 100° C. getrockneten Ericolin gab folgende Zahlen.

0,4450 Substanz gab 0,222 Wasser und 0,5620 Kohlensäure, oder auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	34,41	34,42
15 „	Wasserstoff	15	5,37	5,54
21 „	Sauerstoff	168	60,22	60,04
		279	100,00	100,00

Wir legen auf diese Analyse keinen besonderen Werth und behalten uns das genauere Studium dieser Substanz vor. Nehmen wir die Formel $C_{16}H_{15}O_{21}$ als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung an, so würde dieser Körper sich nach folgendem Schema spalten können:

$$\frac{C_{16}H_{14}O_{20} + HO}{H_6\ O_6} = C_{16}H_{15}O_{21} = \text{Ericolin.}$$

$C_6\quad O_{12}$

$C_{10}H_8\,O_2$

Wasser, Kohlensäure und im Körper $C_{10}H_8O_2$ wären die Zersetzungsproducte. Nimmt man die Formel des Ericolin doppelt so gross $= C_{32}H_{30}O_{42}$, so könnte die Zersetzung in folgender Weise vor sich gehen:

$C_{32}H_{30}O_{42}$ =
- $C_{12}H_{12}O_{12}$ Zucker, der durch die Säuren in huminartige Körper übergeht.
- $C_{10}H_8$ Ein mit dem Terpentinöl isomerer Kohlenwasserstoff.
- $C_{10}\ O_{20}$ Kohlensäure.
- $H_8\ O_8$ Wasser.

Ein fortgesetztes Studium dieses Körpers verspricht Aufschluss über die Entstehung der Oele $n(C_5H_4)$ die so häufig in den Pflanzen erzeugt werden, zu geben.

Ueber die Pflanzen der Familie der *Ericineae*.

Die untersuchten Pflanzen dieser Familie enthalten alle *eine Gerbsäure.*

Arctostaphylos uva ursi die Gallussäure $= C_{14}H_6O_{10}$ in deren einbasischem Bleisalze.

Calluna vulgaris die Callutannsäure $= C_{14}H_6O_8$ in den Salzen bei 100° C. getrocknet.

Rhododendron ferrugineum die Rhodotannsäure $= C_{14}H_6O_7$ in den bei 100° C. getrockneten Salzen.

Ledum palustre die Leditannsäure $= C_{14}H_6O_6$ in den bei 100° C. getrockneten Salzen.

Die *Erica herbacea* *) enthält eine ganz ähnliche Säure, die nach vorläufigen Versuchen nach der Formel $C_{14}H_8O_7$ zusammengesetzt ist, also isomer mit der Kaffeegerbsäure und der Gerbsäure von *Portlandia grandiflora* (*China nova Xauxa*), ich will sie Eritannsäure nennen. Alle diese Säuren werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt**), mit Ausnahme der Gallussäure. Mit Alkalien in Verbindung oxydiren sie sich rasch und geben dunkle Lösungen. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure geben alle einen gelben oder rothen Farbstoff unter Verlust von Wasser oder dessen Elementen, die zu Wasser zusammentreten. Die Gallussäure giebt die Para-Ellagsäure, die Callutannsäure das Calluxanthin, die Rhodotannsäure das Rhodoxanthin, die Leditannsäure das Ledixanthin, die Eritannsäure das Erixanthin.

Die Callutannsäure, Rhodotannsäure und Leditannsäure, so wie die Eritannsäure geben mit Zinnchloridlösung gelbe Niederschläge, die basischen Bleisalze aller angeführten Säuren sind gelb, wie chromsaures Bleioxyd.

Mit Ausnahme der Gallussäure färben alle diese Säuren mit Zinnsalz gebeizte Zeuge schön und dauernd gelb, ebenso mit Alaun gebeizte Zeuge, wenn Zinnchlorid und Salzsäure zugesetzt werden.

So wie in den Rubiaceen eine Reihe von Gerbsäuren $C_{14}H_8O_n$ sich enthalten zeigt, haben wir in den Ericineen eine Reihe von Gerbsäuren $C_{14}H_6O_n$. Sie sind aber nicht in der Weise zusammengesetzt, dass ihr Kohlenstoff, wie bei den Gerbsäuren der Rubiaceen, sich in zweierlei Weise, in zwei Gruppen vertheilt darin befindet, sie verlieren nur Wasser bei der Behandlung mit Säuren oder dessen Elemente, während die Säuren der Rubiaceen dabei eine Spaltung erleiden.

Ausser den angeführten Säuren enthalten alle angeführten Pflanzen einen indifferenten Stoff, das Ericolin, welches mit Säuren in wässriger Lösung erwärmt nebst andern Producten

*) Was über die *Erica herbacea* sich angeführt findet, ist das Ergebniss vorläufiger Versuche, die Herr Kuberth in dem hiesigen Laboratorium mit dieser Pflanze angestellt hat.

**) Das Oel der *Gaultheria procumbens* aus dieser Familie ist salicylsaures Methyloxyd. Die Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$ gehört ebenfalls dieser Reihe an.

ein ätherisches Oel liefert. Die grösste Menge von diesem Stoffe ist in *Ledum palustre* enthalten, zunächst steht in dieser Beziehung *Arctostaphylos uva ursi; Calluna vulgaris, Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* enthalten davon äusserst wenig.

Fertig gebildetes ätherisches Oel ist in allen den angegebenen Pflanzen enthalten. *Calluna vulgaris, Erica herbacea* und *Arctostaphylos* enthalten davon nur Spuren, *Ledum palustre* am meisten, etwas weniger *Rhododendron ferrugineum.*

Fett in geringer Menge, Chlorophyll und eine bedeutende Menge *Wachs* ist in den Blättern aller dieser Pflanzen enthalten.

In *Calluna vulgaris*, in *Erica herbacea* und *Ledum palustre* sind Stoffe enthalten, die in *die Pectinreihe gehören*, in *Rhododendron ferrugineum* und *Arctostaphylos* wurde nichts davon wahrgenommen.

Citronsäure ist in *Ledum palustre* nachgewiesen, aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Säure auch in den übrigen Pflanzen in sehr geringer Menge vorhanden.

Wir haben in der Familie der Rubiaceae eine Reihe von Körpern (Gerbsäuren) mit 14 Aeq. Kohlenstoff, fast durchgehends begleitet von Substanzen mit 12 Aeq. Kohlenstoff (Citronsäure und Chinovasäure) und weniger hervortretend eine dritte Reihe, deren Glieder (Alizarin, Chinin, Cinchonin) 20 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

In der Familie der Ericineae finden wir ebenfalls eine Reihe (Gerbsäuren) mit 14 Aeq. Kohlenstoff und eine zweite, deren Glieder 20 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

Die ätherischen Oele des *Ledum palustre* und *Rhododendron ferrugineum* enthalten C_{20} und das Ericinol, das aus dem Ericolin entsteht, enthält ebenfalls 20 Aeq. Kohlenstoff. Das Arbutin des *Arctostaphylos uva ursi* ist die Zuckerverbindung des Arctuvin, welches ebenfalls 20 Aeq. Kohlenstoff enthält. (Arctuvin $= C_{20}H_{10}O_7$). Denkt man sich 5 Aeq. Sauerstoff im Arctuvin durch 5 Aeq. Wasserstoff ersetzt, so haben wir $C_{20}H_{15}O_2$, die Zusammensetzung des Oeles, welches Willigk aus dem *Ledum* mittelst Schwefelsäure darstellte.

Es wird mein Bemühen dahin gerichtet sein, mir das Material zur Untersuchung mehrerer Pflanzen dieser Familie zu verschaffen, um die Kenntnisse, die wir davon besitzen, so wie auch die Untersuchung der Familie der Rubiaceae zu vervollständigen.

XXXVII.
Ueber eine Verbindung der Pelargonsäure mit Stickoxyd.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. XXXV*, 797.)

Aus den Versuchen von Cahours*) ist bekannt, dass der Kohlenwasserstoff des Fenchelöls sich direkt mit Stickoxyd verbindet, und eine krystallisirbare Verbindung mit diesem Gase bildet. Bis jetzt ist kein anderes Beispiel einer solchen Verbindung bekannt.

Bei der Darstellung von Pelargonsäure durch Oxydation des Rautenöls (*Ruta graveolens L.*) nach dem Gerhardt'schen**) Verfahren, entdeckte ich eine Verbindung dieser Säure mit Stickoxyd, welche sehr deutliche saure Eigenschaften besitzt und mit den Basen vollkommen krystallisirte Salze bildet.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl ist von Gerhardt und Cahours***) untersucht worden; da die weiter zu beschreibende Substanz in den Versuchen dieser Chemiker nicht gebildet worden ist, so muss dies wahrscheinlich der Natur des angewendeten Oels zugeschrieben werden; man weiss, dass die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Kohlenwasserstoffe die Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Substanzen oft verändert.

---

*) Dies. Journ. XXIV, 359.
**) Dies. Journ. XLV, 330.
***) Ebend. p. 247.

Ich verfuhr auf folgende Weise: das Rautenöl wurde mit gleich viel käuflicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, behandelt; bei einer andern Operation, in welcher ich reine Salpetersäure anwendete, erhielt ich dieselben Resultate. Nach 4- oder 5-stündigem Sieden wurde die auf der Säure schwimmende Oelschicht decantirt, gewaschen und endlich mit concentrirter Kalilauge behandelt. Es bildete sich sofort eine syrupartige stark gefärbte Emulsion, welche einen krystallinischen Niederschlag suspendirt enthielt, der sich nach Zusatz von viel Wasser vermehrte. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und die klare Lösung zur Bereitung der Pelargonsäure bestimmt, welche den grössten Theil des Produkts bildet. Der Niederschlag wurde nach der Fällung zur Entfernung eines verunreinigenden neutralen Oeles mit Aether behandelt und dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Im reinen Zustande bildet der Körper ausgezeichnet viereckige Tafeln von schön gelber Farbe und viel Glanz; er ist in kaltem Alkohol und Wasser sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser und Alhohol. Rasch erhitzt brennt er wie ein Gemenge von Salpeter und Kohle ab und lässt kohlensaures Kali als Rückstand.

Der Versuch bewies, dass dieser gelbe Niederschlag nichts anderes als das Kalisalz einer neuen Säure ist, welche den Analysen zufolge durch die Formel ausgedrückt wird:

$C_9H_{18}O_2, N_2O_2$. (Gerhardt's Bezeichnungsweise.)

Um sie zu isoliren, kann man das Kalisalz in heissem Wasser lösen und die Lösung durch eine verdünnte Mineralsäure zersetzen; die Säure $C_9H_{18}O_2, N_2O_2$ setzt sich im Gefäss als ein sehr schweres Oel zu Boden, ist schwach gelblich gefärbt und besitzt einen schwachen Geruch, welcher mit dem der Pelargonsäure keine Aehnlichkeit zeigt. Es genügt, sie mit kochendem Wasser zu waschen und im Wasserbade zu trocknen, wenn man sie ganz rein erhalten will. Man kann sie über Chlorcalcium nicht trocknen, weil sie etwas davon auflöst.

Sie bringt auf Leinwand einen gelben Fleck hervor, auf Papier einen Fettfleck, welcher in der Wärme verschwindet. Erhitzt man eine kleine Menge derselben in einem Probirröhrchen, so kommt ein Augenblick, wo fast augenblicklich eine reichliche Entwicklung von Stickoxyd, gemengt mit brennbaren Gasen, ent-

steht. Diese Eigenschaft der Säure macht ihre Analyse ziemlich schwierig und fordert die Anwendung sehr langer Röhren.

Die Resultate, welche ich erhalten habe, sind:

0,299 Grm. der Substanz gaben 0,543 Grm. Kohlensäure, 0,228 Grm. Wasser.

0,263 Grm. gaben 30 CC. Stickstoff bei 18° Temp. und 765 mm. Druck.

Dies beträgt auf Hundert:

		Berechn.
C	49,5	48,5
H	8,4	8,2
O	13,3	12,8

Andere Analysen gaben ähnliche Resultate.

Versuche, diese Säure durch direkte Einwirkung des Stickoxyds auf Pelargonsäure darzustellen, haben keine befriedigende Resultate gegeben.

Es ist übrigens möglich, dass die Säure $C_9H_{18}O_2, N_2H_2$ nur durch die Einwirkung des Kalis auf die Produkte der Oxydation des Rautenöls entsteht, denn ich beobachtete bei der Behandlung mit Kali viel bedeutendere Temperaturerhöhung, als die Neutralisation der Pelargonsäure verursachen konnte; spätere Versuche werden darüber entscheiden.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft der Säure $C_9H_{18}O_2, N_2O_2$ ist die sehr geringe Löslichkeit aller ihrer Salze in kaltem Wasser.

Das Natronsalz erhält man in schönen gelben, dem Kalisalz ähnlichen Blättchen; eine heiss gesättigte Lösung dieses Salzes setzt beim Erkalten fast die ganze Menge wieder ab.

Das Ammoniaksalz ist eben so unlöslich, wie das Natronsalz; es krystallisirt in langen, sehr glänzenden Lamellen. Ein mit der Säure $C_9H_{18}O_2, N_2O_2$ getränktes Papier färbt sich gelb und verliert seine Durchsichtigkeit, wenn man es in 1000-fach verdünnte Ammoniaklösung taucht.

Das Barytsalz wurde durch doppelte Zersetzung erhalten; es bildet ein gelbes, sehr leichtes Pulver.

0,26 Grm. dieses Salzes gaben 0,130 schwefels. Baryt, was 23,3 p. C. Baryum entspricht.

Das Silbersalz ist in seinem Ansehen dem Barytsalz ähnlich. Wird es an der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt

mit grünlicher Flamme unter Hinterlassung von reinem Silber.

0,119 Grm. dieses Salzes gaben 0,040 Grm. Silber. Dies entspricht 33,6 p. C.

Die Formel $C_9H_{17}AgO_2, N_2O_2$ verlangt 33,2.

Wegen Mangel an Material konnten die Untersuchungen nicht weiter fortgeführt werden.

XXXVIII.
Ueber die wasserfreie Capryl- und Pelargonsäure.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. XXXV,* 865.)

Die Caprylsäure wurde nach der Methode von Fehling aus Cocosbutter bereitet; man trennt sie von der anhängenden Capronsäure, indem man das Gemenge mit Barytwasser neutralisirt und das Barytsalz, welches sich zuerst absetzt, mehrmals umkrystallisirt.

Dieses Salz wird von Phosphoroxychlorür sehr leicht angegriffen, wesshalb man es nicht in Kalisalz umzuwandeln nöthig hat; die Reaction erfolgt mit geringer Temperaturerhöhung und das Gemenge verwandelt sich in eine teigartige Masse, aus der man durch alkoholfreien Aether die wasserfreie Caprylsäure leicht ausziehen kann.

Die ätherische Lösung behandelt man mit schwacher Kalilauge und nach dem Entwässern über Chlorcalcium wird der Aether durch Verdampfen im Wasserbade verflüchtigt.

Die auf diese Art dargestellte wasserfreie Caprylsäure (caprylsaure Caprylsäure) gab bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel übereinstimmen:

$$C_{16}H_{30}O_3 = \left\{\begin{matrix} C_8H_{15}O \\ C_8H_{15}O \end{matrix}\right\} O. \quad \text{(Gerhardt's Bezeichnungsweise.)}$$

Sie bildet ein durchsichtiges, leicht bewegliches, fettig anzufühlendes Oel, leichter als Wasser. Sie besitzt einen ekelhaften

Geruch, ähnlich dem der Früchte des Johannisbrotbaums. Beim Erhitzen giebt sie Dämpfe, welche die Kehle stark reizen und einen mehr aromatischen Geruch besitzen, als die des kalten Oels. —

In einer Mischung von Kochsalz und Eis erstarrt sie zu einer weissen Masse, die unter der Loupe krystallinisch erscheint. Einige Grade unter Null wird sie wieder flüssig.

Sie siedet bei ungefähr 280°; die Temperatur steigt zu Ende der Destillation auf 290°, wobei der Rückstand in der Retorte eine allmählich dunklere Färbung annimmt und sich in empyreumatische Produkte von stinkendem Geruch umwandelt.

Bringt man sie mit Anilin in Berührung, so tritt Erwärmung ein und das Gemenge erstarrt nach einigen Tagen zu einer butterartigen Masse. Die Leichtigkeit, mit welcher die wasserfreie Valeriansäure Valeranilid liefert, liess mich hoffen, unter den nämlichen Umständen das Caprylanilid zu erhalten; sehr wahrscheinlich findet sich diese Substanz unter den Produkten der Reaction der wasserfreien Caprylsäure auf Anilin, doch ist seine Reinigung wie es scheint wegen der Eigenschaft, sich im flüssigen Zustande zu erhalten, sehr schwierig.

Siedendes Wasser ist ohne Einwirkung auf die wasserfreie Caprylsäure; man kann sie selbst mit Wasser destilliren, ohne dass der Geruch des Produkts die Gegenwart von wasserhaltiger Säure anzeigte; dennoch nimmt sie bei langem Stehen an feuchter Luft zum Theil Wasser auf.

Ziemlich concentrirte Kalilösung giebt damit unter Mitwirkung der Wärme caprylsaures Kali.

Während also die wasserfreie Essigsäure sich durch eine einfache Berührung mit Wasser unmittelbar in Essigsäure, und die Valeriansäure durch Aussetzen an feuchte Luft sehr rasch in gewöhnliche Valeriansäure verwandelt, fordert die jenen homologe wasserfreie Caprylsäure die Mitwirkung kaustischer Alkalien, um gewöhnliche Caprylsäure zu bilden. Dieser Widerstand gegen die genannten Reagentien ist noch bemerkenswerther bei der wasserfreien Pelargonsäure, welche ähnlich wie die vorhergehende dargestellt wurde.

Dieselbe bildet ein farbloses Oel, leichter als Wasser; ihr

Geruch ist in der Kälte sehr schwach und erinnert an ranzige Butter; bringt man sie jedoch in kochendes Wasser, so ertheilt sie den Wasserdämpfen einen nicht unangenehmen aromatischen, etwas weinigen Geruch.

Für sich auf einer Glasplatte erhitzt giebt sie scharfe Dämpfe, welche wie verbranntes Fett riechen. Bei 0° erstarrt sie zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse, welche bei 5° wieder flüssig wird.

Die Analyse gab genau die Formel:

$$C_{18}H_{34}O_3 = \left\{ \begin{matrix} C_9H_{17}O \\ C_9H_{17}O \end{matrix} \right\} O. \quad \text{(Gerhardt's Bezeichnungsweise.)}$$

Ich habe auch die pelargonsaure Benzoësäure dargestellt.

$$C_{16}H_{22}O_3 = \left\{ \begin{matrix} C_7H_5\ O \\ C_9H_{17}O \end{matrix} \right\} O,$$

ein durchsichtiges Oel, schwerer als Wasser, und in seinen Eigenschaften der wasserfreien Pelargonsäure sehr ähnlich; bei einigen Graden unter Null verwandelt sie sich in eine butterartige Masse, welche sofort wieder flüssig wird, wenn man sie aus dem Kältegemisch nimmt.

Beim Erhitzen giebt sie ausserordentlich scharfe Dämpfe, und zersetzt sich in höherer Temperatur in wasserfreie Benzoësäure und Pelargonsäure, so wie andere Produkte, welche durch Zersetzung der letzten Säure entstehen.

Man kann sich von der Veränderung dieser Substanz in der Hitze überzeugen, wenn man sie der Einwirkung der Kälte aussetzt, es bildet sich dann ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Schütteln wieder auflöst. Ein Tropfen der pelargonsauren Benzoësäure, feuchter Luft überlassen, füllt sich mit feinen Nadeln von Benzoësäure. Die Alkalien verwandeln sie in benzoësaures und pelargonsaures Salz.

XXXIX.

Ueber die Verbindungen, welche die sauren schwefligsauren Alkalien mit einigen flüchtigen Oelen bilden.

Von

C. Bertagnini.

(*Compt. rend. XXXV*, 800.)

Nachdem ich eine Verbindung des nitrirten Bittermandelöls mit den schwefligsauren Salzen entdeckt hatte, versuchte ich, ob das Bittermandelöl analoge Verbindungen mit den schwefligsauren Alkalien gäbe. Der Versuch bestätigte die Vermuthung. Ich suchte dann ähnliche Verbindungen mit andern flüchtigen Oelen darzustellen.

Die Oele, welche der Einwirkung der schwefligsauren Alkalien unterworfen wurden, waren Benzoylwasserstoff, Salicylwasserstoff, Anisyl-, Cinnamyl-, Cuminylwasserstoff, die Aldehyde der Oenanthsäure und Caprinsäure; Lavendelöl, Anisöl, Citronenöl, Cedernöl, Kümmelöl, Wachholderöl, Korianderöl, Myrthenöl, Fenchelöl, Majoranöl, Gaultheriaöl, Nelkenöl etc.

Der Versuch beweist, dass alle die genannten Substanzen, welche als Hydrüre oder Aldehyde betrachtet werden können, allein die Eigenschaft besitzen, sich mit den schwefligsauren Alkalien zu bestimmten und krystallisirten Verbindungen zu verbinden.

Diese Eigenschaft ist ein Charakter mehr für die Hydrüre oder Aldehyde.

Ohne Einwirkung auf die schwefligsauren Alkalien sind Furfurol, Methylalkohol, die Carburete des rohen Holzgeistes, Kreosot, Benzol, Cymen, alle Körper aus der Classe der Alkohole und zusammengesetzten Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc.

Das gewöhnliche Aldehyd-Ammoniak giebt (nach Redtenbacher) mit schwefliger Säure eine Verbindung, welche mit dem Taurin isomer ist.

Die Bildung der erwähnten Verbindungen kann benutzt werden, um die Aldehyde im Zustande der Reinheit von den Kohlenwasserstoffen oder andern Produkten, mit welchen sie gemischt sein können, zu trennen. Es genügt, Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien von 27 — 30 Grad Baumé in der Kälte auf die Hydrüre einwirken zu lassen; gewöhnlich krystallisirt die Verbindung unmittelbar. Bisweilen ist eine geringe Erwärmung nothwendig und eine längere Berührung in verschlossenen Gefässen.

Man sammelt die Krystalle und reinigt sie durch Krystallisation aus Alkohol von 50 p. C. Sie sind sehr löslich in Wasser.

Diese Verbindungen erzeugen gewöhnlich das Oel wieder, wenn sie zum Kochen erhitzt werden; in der Kälte bewirken die Alkalien eine ähnliche Zersetzung. Im Allgemeinen sind diese Verbindungen sehr wenig beständig.

In folgender Tabelle sind die untersuchten Verbindungen nach ihrer Constitution und zwar von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus zusammengestellt:

Verb. des	1. Hypothese.	2. Hypothese.
Benzoylhydrürs	$NaO,S_2O_4,C_{14}H_6O_2,2aq.$	$NaO,C_{14}H_5S_2O_5,3aq.$
d. nitrirten Benzoylhydrürs	$NH_4O,S_2O_4,C_{14}H_5NO_6,2aq.$ $NaO,S_2O_4,C_{14}H_5NO_6,11aq.$	$NH_4O.C_{14}H_4NS_2O_9,3aq.$ $NaO,C_{14}H_4NS_2O_9,12aq.$
d. Salicylhydrürs	$KO.S_2O_4.C_{14}H_6O_4,aq.$	$KO,C_{14}H_5S_2O_7,2aq.$
„ Anisylhydrürs	$NaO,S_2O_4,C_{16}H_8O_4,aq.$	$NaO,C_{16}H_7S_2O_7,2aq.$
„ Cuminylhydr.	$NaO,S_2O_4,C_{20}H_{12}O_2,aq.$	$NaO,C_{30}H_{11}S_2O_5,4aq.$
„ Aldehyds der Oenanthylsäure	$NaO,S_2O_4,C_{14}H_{14}O_2,3aq.$	$NaO,C_{14}H_{13}S_2O_5,4aq.$
d. Aldehyds d. Caprins. (Rautenöl)	$NH_4O,S_2O_4,O_{20}H_{20}O_2,3aq.$	$NH_4O,C_{20}H_{19}S_2O_5,4aq.$

Die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze durch die Wärme gestattete mir nicht, eine bestimmte Ansicht über die Constitution derselben festzustellen. Indessen entsprechen die Verbindungen dieser Art, welche von Redtenbacher und Tilley durch Einwirkung des zweifach-schwefligsauren Ammoniaks auf gewöhnliches Aldehyd und Oenanthyl-Aldehyd erhalten worden sind, besser der zweiten, als der ersten Hypothese.

Die Zusammensetzung des wasserfreien isatinschwefligsauren

Kalis würde nach Laurent's letzten Versuchen durch die rationelle Formel auszudrücken sein $C_{16}H_4NS_2O_7,KO$. Die isatinschwefligsauren Salze scheinen aber den Verbindungen, welche der Gegenstand dieser Abhandlung sind, sich anzuschliessen.

XL.

Ueber das Bichlorhydrat des Terpenthinöls.

Von

Marcellin Berthelot.

(*Compt. rend.* XXXV, 736.)

Terpenthinöl und Citronenöl besitzen dieselbe Zusammensetzung, sie sind einander in den meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich. Beide erzeugen ein krystallisirtes Hydrat und Chlorhydrat, aber das durch direkte Sättigung des Terpenthinöls erhaltene ist ein Mono-Chlorhydrat $C_{20}H_{16}$, HCl und das des Citronenöls ist ein Bi-Chlorhydrat $C_{20}H_{16}$,2HCl. Daraus hat man geschlossen, dass das Citronenöl eine doppelt so grosse Sättigungscapacität besitze, als Terpenthinöl.

Dieser Unterschied ist nicht wesentlich: wenn man die Bedingungen bei der Sättigung des Terpenthinöls ändert, so erhält man sehr häufig das krystallisirte Bichlorhydrat $C_{20}H_{16}$,2HCl, welches in allen Stücken dem des Citronenöls und dem, welches Deville aus Terpenthinölhydrat dargestellt hat, ähnlich ist.

Man erhält diese Krystalle in Menge, wenn man eine Schicht Terpenthinöl über einer wassrigen gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff einen Monat stehen lässt, oder, wenn man Terpenthinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure löst und diese Lösung mit Chlorwasserstoffgas sättigt. Diese Operation liefert eine flüssige Verbindung, welche, der Luft ausgesetzt, in einigen Stunden sich in Krystalle umwandelt.

Diese Krystalle besitzen das Ansehen, den Geruch, die leichte Schmelzbarkeit, überhaupt die verschiedenen Eigenschaft

s Bichlorhydrates des Citronenöls. Sie haben auch kein Rotionsvermögen. Ihre Zusammensetzung ist die der Citronenöl-erbindung.

I. 0,2965 Substanz gaben 0,6065 Kohlensäure und 0,240 Wasser.

II. 0,325 „ „ 0,433 Chlorsilber.

Dies beträgt in p. C.:

$$\begin{aligned} Cl &= 53,3 \\ C &= 55,8 \\ H &= 9,0 \end{aligned}$$

Die Formel $C_{20}H_{16}, 2HCl$ verlangt:

$$\begin{aligned} Cl &= 34,0 \\ C &= 57,4 \\ H &= 8,6 \end{aligned}$$

Die zwei Verbindungen $C_{20}H_{16}, HCl$, $C_{20}H_{16}, 2HCl$, sind nicht ie einzigen, welche die Salzsäure mit Terpenthinöl bildet. Die üssigkeit, welche durch Sättigung einer alkoholischen oder sigsauren Lösung erhalten wird, ist eine constante Verbindung, n Chlorhydrat von der Formel $3C_{10}H_8, 2HCl$.

Mit einer alkoholischen Lösung französischen Terpenthinöls rgestellt, enthielt es 25,7 Chlor, mit englischem Terpenthinöl 5,6, mit einer essigsauren Lösung französischen Oels dargeellt enthielt es 24,8 Chlor.

Die Formel $3C_{10}H_8, 2HCl$ verlangt 25,5 Chlor.

Diese Flüssigkeiten scheinen eine Verbindung der zwei hlorhydrate zu sein;

$$2(3C_{10}H_8, 2HCl) = C_{20}H_{16}, 2HCl + 2(C_{20}H_{16}, HCl);$$

nn sie geben beständig Bichlorhydrat und enthalten bisweilen eichzeitig krystallisirtes Monochlorhydrat (künstlichen Kampfer).

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Menge der von m Terpenthinöl absorbirten Salzsäure verschieden ist, je nachm die Absorption erfolgte. Jemehr sie verlangsamt wird, desto hr Säure absorbirt das Oel. Operirt man direkt mit Oel und s, so entsteht Monochlorhydrat. Bringt man ein Lösungsmittel zwischen, so theilt sich das Oel zwischen beide Verbindungen. enn endlich die Sättigung mittelst einer wässrigen Lösung der ure erfolgt, wobei weder Oel noch Chlorhydrat gelöst wird, verwandelt sich der grösste Theil des Oels in Bichlorhydrat.

Citronenöl und Terpenthinöl besitzen somit gleiche Sätti-
gungscapacität, doch erfolgt bei ersterem die vollkommene Sät-
tigung leicht, während man dieselbe bei dem Terpenthinöl nu
auf einem Umwege erreicht.

XLI.
Ueber das Corianderöl.

Von

A. Kawalier.

(A. d. Sitzungsber. d. Wiener Akademie.)

Die Früchte von *Coriandrum sativum* wurden zerstossen un
mit Wasser der Destillation unterworfen. Das auf dem überdi-
stillirenden Wasser schwimmende Oel ist blassgelblich, beinah
farblos und besitzt in hohem Grade den Geruch und Geschmac
des Corianders. In sehr verdünntem Zustande ist der Geruc
dieses Oeles dem der Pomeranzenblüthen ähnlich. Spec. Gew
bei 14° C. = 0,871, der Siedepunkt 150° C.

Um die Zusammensetzung dieses Oeles zu ermitteln, wurd
es über Chlorcalcium stehen gelassen, und von dem Chlorcalciu
getrennt für sich destillirt.

I. 0,3633 Substanz gaben 1,0336 CO_2 und 0,3810 Aq.
II. 0,3396 „ „ 0,9715 CO_2 und 0,3572 Aq.

Eine grössere Menge des Oeles wurde in einer Retorte i
Oelbade einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher das Oel nic
zum Sieden kam. Der zuletzt abdunstende Theil des Oel
wurde zur Analyse verwendet. Die Luft war bei dem Versuc
durch Kohlensäure aus dem Destillirapparate entfernt.

III. 0,2677 Substanz gaben 0,763 CO_2 und 0,281 Aq.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
10 Aeq. Kohlenstoff		750,0	77,92	77,62	78,01	77,73
9 „ Wasserstoff		112,5	11,69	11,64	11,69	11,63
1 „ Sauerstoff		100,0	10,39	10,74	10,30	10,64
		962,5	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Formel $C_{10}H_9O$ ist dieselbe, welche die Zusammensetzung des Borneocamphers ausdrückt. Das Corianderöl ist daher als das Hydrat eines, dem Terpenthinöl gleichzusammengesetzten Oeles zu betrachten. $C_{10}H_9O = C_{10}H_8 + HO$.

Wird das Oel mit wasserfreier Phosphorsäure gemengt, der Destillation zu wiederholten Malen unterworfen, so erhält man ein gelblich gefärbtes, widerlich riechendes Oel von der Zusammensetzung des Terpenthinöls.

0,3080 von diesem Oele gaben 0,997 CO_2 und 0,327 Aq.

Dies giebt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefund.
10 Aeq. Kohlenstoff	750	88,23	88,28
8 „ Wasserstoff	100	11,77	11,78
	850	100,00	100,06

Es wurde in das rohe Oel ein Strom von Salzsäuregas geleitet, und durch Umlegen des Gefässes mit Eis dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht zu hoch steigen konnte. Es wurde auf diese Weise keine krystallisirte Verbindung erhalten. Das Produkt der Einwirkung wurde mit Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt war, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. 0,3586 Substanz gaben 0,8877 CO_2 und 0,328 Aq.

II. 0,3780 „ „ 0,324 Aq.

III. 0,4155 „ „ 0,3388 Chlorsilber.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefund.	
40 Aeq. Kohlenstoff	3000,00	67,81	67,51	67,51
35 „ Wasserstoff	437,50	9,89	10,50	9,52
2 „ Chlor	886,56	20,04	20,40	20,40
1 „ Sauerstoff	100,00	2,26	1,59	2,57
	4424,06	100,00	100,00	100,00

$C_{40}H_{35}Cl_2O = (C_{20}H_{16}, HO + HCl) + (C_{20}H_{16}, ClH)$.

Eine andere Quantität von zerstossenem Coriander gab mit Wasser destillirt ein Oel, das in allen seinen Eigenschaften mit dem eben erwähnten übereinstimmte. Es wurde mit Chlorcalcium entwässert und für sich der Destillation unterworfen, bei einer nicht bis zum Sieden steigenden Temperatur. Das zuerst abgedunstete besitzt (wie die Analyse I. zeigt) dieselbe Zusammensetzung, wie der zuletzt (230° C.) abgedunstete Antheil (Analyse II).

I. 0,2955 Oel gaben 0,9282 CO_2 und 0,3080 Aq.
II. 0,3606 Oel gaben 1,1302 CO_2 und 0,3770 Aq.
Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
80 Aeq.	Kohlenstoff	6000,0	85,41	85,67	85,47
66 „	Wasserstoff	825,0	11,74	11,58	11,59
2 „	Sauerstoff	200,0	2,85	2,75	2,94
		7025,0	100,00	100,00	100,00

$C_{80}H_{66}O_2 = 4(C_{10}H_{16}) + 2HO$ oder $2(C_{20}H_{16}) + 2(C_{20}H_{16}, HO)$.

Das Corianderöl ist diesen Erfahrungen nach ein Oel aus der Familie der Camphene, und erhält verschiedene Quantitäten von Hydratwasser, die durch wasserfreie Phosphorsäure (nicht durch Chlorcalcium) entzogen werden können, wodurch es in einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff übergeht. Die Früchte des Coriander werden zum Würzen von Backwerk und dergleichen häufig in Anwendung gebracht. Es ergiebt sich aus den angeführten Resultaten, dass der Coriander zu den Gewürzen der Camphengruppe gehört, wohin die Gewürznelken, Neugewürz, Pfeffer, Wachholder, Kümmel, Petersilien, Calmus, die Fruchtschalen der Citronen, Pomeranzen und Apfelsinen und der Wermuth zu zählen sind.

XLII.
Ueber das flüchtige Oel des Ingwer.

Von

A. Papousek.

(A. d. Sitzungsberichten d. Wiener Akad.)

Die Wurzel von *Zingiber officinale Rosc.* enthält nach Morin ein ätherisches Oel. Um dasselbe in hinreichender Menge zu erhalten, wurde Ingwer mit Wasser der Destillation unterworfen. Es ging mit dem Wasser ein gelb gefärbtes Oel über, das den Geruch des Ingwer im hohen Grade besass und brennend, gewürzhaft schmeckte. Der Siedepunkt desselben war 246° C., das sp. Gewicht betrug 0,893. Das rohe Oel wurde

durch Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und in einer Retorte bei einer Temperatur erhalten, die den Siedepunkt nicht erreichte. Es dunstete bei 150° C. ein farbloses Oel ab, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,2965 Oel gaben 0,881 CO_2 und 0,309 Aq.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

	Berechn.	Gefund.
80 Aeq. Kohlenstoff	81,49	81,03
69 „ Wasserstoff	11,72	11,58
5 „ Sauestoff	6,79	7,39
	100,00	100,00

$$C_{80}H_{69}O_5 = C_{80}H_{64} + 5HO.$$

Dieses Oel ist demnach ein Gemenge von Hydraten eines dem Terpentinöl isomeren Kohlwasserstoffes.

Da sich bei weiter fortgesetztem Erhitzen das Oel dunkler färbte und eine Zersetzung erlitt, die sich durch die Bildung von Wasser zu erkennen gab, so wurde die Destillation nicht weiter fortgesetzt.

Das rohe Oel wurde zu wiederholten Malen mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Das gelblich gefärbte Destillat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,209 Oel gaben 0,6745 CO_2.

II. 0,382 Oel gaben 0,4085 Aq.

Auf 100 Theile berechnet sich hieraus folgende Zusammensetzung:

	Berechn.	Gefund.
10 Aeq. Kohlenstoff	88,24	87,99
8 „ Wasserstoff	11,76	11,88
	100,00	99,87

Die Formel $C_{10}H_8$ stellt dieses Oel neben die zahlreiche Menge von Kohlenwasserstoffen, die man mit dem Namen der Camphene zu bezeichnen pflegt. Die Trennung des Hydratwassers von dem Kohlenwasserstoffe scheint durch die Einwirkung der Salzsäure ebenso leicht vor sich zu gehen, wie durch die Action der wasserfreien Phosphorsäure.

Wird salzsaures Gas in das rohe Ingweröl geleitet, so färbt sich dieses braun, auch wenn durch Abkühlung dafür gesorgt wird, dass die Action nicht zu heftig werde. Das braune, mit Salzsäure gesättigte Oel wurde mit Wasser gewaschen, dann mit Wasser der Destillation unterworfen und das chlorhaltige gelblich gefärbte Product über Chlorcalcium getrocknet. Wie sich aus

der Analyse ergiebt, hat bei diesen behufs der Reinigung vorgenommenen Operationen die salzsaure Verbindung sich theilweise zerlegt, und sich ein Gemenge einer salzsauren Verbindung in noch unverändertem Zustande mit einem Kohlenwasserstoff gebildet, der seinen Gehalt an Salzsäure verlor.

0,372 Subst. gaben 1,0015 Kohlensäure und 0,347 Wasser.

Dies entspricht folgender procentiger Zusammensetzung:

	Berechn.	Gefund.
C_{80}	73,45	73,39
H_{67}	10,25	10,36
Cl_3	16,30	
	100,00	

$C_{80}H_{67}Cl_3 + C_{80}H_{64} + 3\,ClH$. Diese Formel lässt sich in folgender Weise spalten $3(C_{20}H_{16}, ClH) + C_{20}H_{16}$.

Es gehört das Ingweröl demnach in dieselbe Classe ätherischer Oele, wie das Corianderöl.

Der in der Kochkunst häufig als Gewürz gebrauchte Ingwer gehört demnach ebenfalls zu den Gewürzen der Camphengruppe.

LXIII.

Ueber einige Salze und Zersetzungsprodukte der Pyromekonsäure.

Von

J. Brown.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, p. 32.)

Die zur Untersuchung verwendete Säure wurde aus der durch zweimalige Behandlung rohen mekonsauren Kalks mit Salzsäure erhaltenen Mekonsäure bei einer Temperatur zwischen 260°—315° gewonnen. Gereinigt wurde sie durch Pressen zwischen Fliesspapier und Sublimation in einem cylindrischen Glasgefäss, welches mit einer Anzahl Querscheidewände von Filtrirpapier versehen war. Man erhält so die Säure in grossen durchsichtigen Tafeln, in kaltem und warmem Wasser und Alkohol leicht löslich, aus den Lösungsmitteln in vierseitigen Prismen krystallisirend. Sie reagirt schwach sauer, verflüchtigt sich voll-

kommen bei 100°, fällt die Chloride von Calcium, Barium und Mangan und der schwefelsauren Magnesia nicht, aber Quecksilberchlorid nach einiger Zeit weiss. Aus concentrirten heissen Lösungen von Kali und Ammoniak sondert sich die Säure beim Erkalten wieder aus. Sie lieferte bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_4O_6 = C_{10}H_3O_5 + \dot{H}$ entsprechen.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}aC_{10}H_3O_5 + \dot{H}$, erhält man in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, wenn es aus essigsaurer Barytερdelösung durch Pyromekonsäure gefällt wird. Es löst sich in 40 Th. Wasser von 15°,5 und nur wenig in Alkohol; es verliert bei 100° nichts an Gewicht und verbrennt bei höherer Temperatur mit schwacher Feuererscheinung.

Das *Strontiansalz*, $\dot{S}rC_{10}H_3O_5 + \dot{H}$ hat ähnliche Eigenschaften wie das Barytsalz, löst sich in 77 Th. Wasser von + 20° und verbrennt bei hoher Temperatur mit schwacher Explosion. Man bereitet es durch Fällung salpetersaurer Strontianerde mit einer ammoniakalischen Pyromekonsäurelösung.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}aC_{10}H_3O_5 + \dot{H}$, ist dem vorigen Salze in Bezug auf Bereitung und Eigenschaften ähnlich, löst sich aber erst in 322½ Th. Wasser von 15°,5.

Das *Magnesiasalz*, $\dot{M}gC_{10}H_3O_5$, erhält man wie das Barytsalz. Es ist ein amorpher, in Alkohol und Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Bleisalz*, $\dot{P}bC_{10}H_3O_5$, fällt als dichtes krystallinisches Pulver, wenn man eine ammoniakalische Pyromekonsäurelösung zu essigsaurem Bleioxyd setzt. Es ist sehr wenig in Wasser löslich und wird am Tageslicht gelb.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}uC_{10}H_3O_5$, schlägt sich in glänzenden grünen Krystallnadeln zu Boden, wenn schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak mit warmer Pyromekonsäurelösung versetzt wird. Es bedarf einer ziemlich grossen Menge heissen Wassers zu seiner Lösung.

Das *Eisenoxydsalz* legt sich in zinnoberrothen Krystallen an die Wände des Gefässes, in welchem Eisenchlorid mit einer heissen concentrirten Lösung der Säure vermischt wird. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und besteht aus $\ddot{\overline{Fe}}(C_{10}H_3O_5)_3$.

Werden Krystalle der Pyromekonsäure mit starker Salpetersäure befeuchtet, so erscheinen sie gelatinös und entwickeln salpetrige Säure, beim Erwärmen findet heftige Einwirkung statt und es bildet sich Oxalsäure und Blausäure. In Schwefelsäure löst sich Pyromekonsäure und scheidet sich unverändert wieder aus. Chlor zersetzt die Säure völlig unter Bildung von Oxalsäure. Chlorwasserstoffgas in alkoholische Pyromekonsäure-Lösung geleitet bildet keinen Aether, die Säure krystallisirt wieder heraus.

Setzt man Bromwasser zu einem Ueberschuss der wässrigen Lösung der Säure, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine farblose Prismen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen aus $C_{10}H_3O_6Br$ bestehen, schwach sauer reagiren, sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser lösen und mit Basen Salze bilden.

Die *Brompyromekonsäure* giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief purpurrothe Färbung, zersetzt sich mit Salpetersäure, löst sich in Schwefelsäure unzersetzt, schmilzt bei der trocknen Destillation und zersetzt sich unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines weissen krystallinischen Sublimats.

Sie giebt mit Silbersalzen keinen Niederschlag und reducirt aus derselben kein Metall. Sie bewirkt selbst bei Gegenwart von Ammoniak in der Lösung von Chlorbarium, Chlorcalcium und schwefelsaurer Magnesia keine Fällung, in Kupferoxydammoniaksalzen beim Erhitzen einen bläulichen Niederschlag.

Brompyromekonsaures Bleioxyd scheidet sich in dichten krystallinischen Nadeln aus, wenn eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer warmen alkoholischen Lösung der Säure versetzt wird. Es ist unlöslich in Alkohol und besteht aus $\dot{P}bC_{10}H_2O_5Br + \dot{H}$.

XLVI.

Chemische Untersuchung des angespülten (Drift-Weed) Kelp's von den Orkney-Inseln.

Von

G. W. Brown.

(*New Edinb. phil. Journ. Jul. Octbr.* 1852.)

Der durch die Fluthen an die Nord- und Nord-West-Küsten
l und Irland gespülte Kelp stammt von den auf dem

de des Oceans wachsenden Pflanzen. Er wird, wie bekannt, amelt und verbrannt und besteht dann aus löslichen und lichen Salzen nebst etwas unverbrennbarer organischer Sub-. Die löslichen Salze dienen zur Darstellung des Jods und Pottasche, die unlöslichen zum Verbrauch in Glasfabriken.

Der untersuchte Kelp war von W. Patterson in Glasgow. ntbielt im Mittel aus drei Versuchen 29,736 p. C. unlös-, 63,464 p. C. lösliche Salze und 6,8 p. C. Wasser, be- aus einer sehr harten grauen Masse von stark alkalischem hmack. Bei der Behandlung mit Wasser blieb ein graues r zurück, welches beim Glühen vollkommen weiss wurde. unlösliche Masse entwickelte mit Säuren Kohlensäure und refelwasserstoff, Kieselsäure blieb im Rückstand. Die ein- n Bestandtheile waren folgende:

Unlösliche Salze.

Kohlensaure Kalkerde	2,591	
Phosphorsaure „	10,556	
Basisches Schwefelcalcium	1,093	
Kieselsaure Kalkerde	3,824	
Kohlensaure Magnesia	6,554	
Sand	1,575	
Thonerde	0,142	
Kohlenstoff	0,920	von der Pflanzensubstanz.
Wasserstoff	0,144	
Stickstoff	1,152	
Sauerstoff	0,658	
	29,209	

2. Lösliche Salze.

Schwefelsaur. Kali	4,527
„ Natron	3,600
„ Kalk	0,279
„ Magnesia	0,924
Schwefligs. Natron	0,784
Unterschwefligs. „	0,220
Phosphors. „	0,540
Kohlens. „	5,306
Schwefelnatrium	1,651
Chlorkalium	26,491
Chlornatrium	19,334
Chlorcalcium	0,229
Jodmagnesium	0,316
Wasser	6,800
Brommagnesium	Spur
	71,000

Die Ermittelung der angeführten Stoffe geschah mit den bekannten zuverlässigen quantitativen Methoden. Die Menge Schwefelwasserstoffs wurde durch Behandlung der Substanz

mit Salzsäure, Einleiten des Gases in eine Lösung von arseniger Säure in Natron, Ausfällen des Schwefelarseniks durch Chlorwasserstoffsäure und Wägen des Schwefelarseniks bestimmt. Die schweflige Säure ermittelte der Verf. durch Fällen der wässrigen Salzlösung mit Chlorbarium, wobei die Barytsalze der Schwefelsäure, schwefligen Säure, Kohlensäure und Phosphorsäure sich ausschieden. Diese wurden gewaschen, dann mit Salpetersäure behandelt und der dabei gebildete schwefelsaure Baryt dem Gewicht nach bestimmt. Aus der Gewichtsdifferenz zwischen dieser und der vorher ausgeführten Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure ergab sich die Menge der in Schwefelsäure umgewandelten schwefligen Säure. Die unterschweflige Säure wurde aus der Menge Schwefel berechnet, welche die Lösung, nachdem sie vorher durch Kupfervitriollösung von den Schwefelmetallen befreit war, beim Zusatz von Schwefelsäure lieferte. Um den Schwefel in Verbindung mit Metallen zu ermitteln, wurde eine Portion Kelp mit Salpeter verpufft, die gebildete Schwefelsäure an Baryt gebunden und die durch die vorhergehenden Versuche sich ergebenden Mengen von Schwefelsäure an und für sich und von der dem unterschwefligsauren und schwefligsauren Salz entsprechenden Schwefelsäure subtrahirt.

Das Jod wurde auf folgende Art bestimmt: eine bestimmte Menge Kelp wurde mit Alkohol erschöpft, die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand mit chlorsaurem Kali geglüht, um etwaiges Schwefelmetall zu oxydiren. Aus der im Wasser gelösten Masse wurde dann durch Palladiumchlorid das Jod gefällt. Das Natron ist stets aus dem Verlust berechnet.

XLV.

Ueber die Umwandlung des weichen Brotes in altbacknes.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. XXXV*, 588.)

Fast allgemein glaubt man, dass sich weiches Brot von altbacknem durch einen höhern Wassergehalt unterscheide und

schreibt einer zunehmenden Austrocknung das Festwerden nach dem Ausbringen aus dem Ofen zu. Demzufolge hält man auch bei gleichen Gewichten von beiden das altbackne Brot für nährender, weil es mehr trockne Substanz enthält. Wenn man aber die Mittel berücksichtigt, welche in den Haushaltungen angewendet werden, um die Austrocknung des Brotes zu verhüten, so wird man zur Annahme dieser Ansicht wenig veranlasst.

So bewahrt man gewöhnlich das frische Gebäck im Speisegewölbe oder im Keller auf; immer findet es sich unter den ungünstigsten Bedingungen für den Verlust der Feuchtigkeit. Nichtsdestoweniger hat die Krume nach kaum vierundzwanzig Stunden einen Theil ihrer Biegsamkeit verloren und lässt sich leicht bröckeln, während die früher prasselnde und spröde Kruste im Gegentheil biegsam geworden ist und eine gewisse Weichheit annimmt. Diese Veränderung des Zustandes folgt der Abnahme der Temperatur und es schien mir niemals zulässig, dieselbe als eine Wirkung der Austrocknung anzusehen. Es ist bekannt, dass ein kaltes und altbacknes Brot im Ofen alle Eigenschaften des weichen wieder erlangt. Dies geschieht selbst beim Rösten einer Schnitte über raschem Feuer. Die Oberflächen eines gerösteten Brotstückes sind in Folge der zu direkten Einwirkung der Hitze hart, verkohlt und stark ausgetrocknet; das Innere aber, die Krume, ist biegsam, elastisch, weich. Man würde jedoch nicht leugnen können, dass das Brot während seines Aufenthaltes im Ofen und das geröstete Stück eine beträchtliche Menge Wasser verloren haben.

Diese Thatsachen genügen, wie es mir scheint, um zu beweisen, dass das weiche Brot, der angenommenen Ansicht entgegen, nicht durch Austrocknung allein altbacken wird. Ich hielt es aber nicht für überflüssig, einige Versuche anzustellen, nur um zu zeigen, wie langsam ein Brot von einigen Kilogrammen erkaltet, und wie gering die Wassermenge ist, welche während der Veränderung des Zustandes verdampft, die diese Erkaltung begleitet und bewirkt.

Ich führte in die Mitte eines runden Brotes von 33 Centim. Durchmesser und 14 Centim. Dicke, bald nachdem es aus dem Ofen genommen wurde, die Kugel eines Thermometer 7 Centim. tief unter die Oberfläche ein, dasselbe zeigte einige Augenblicke darnach 97 Grad. Diese Temperatur kann im Vergleich mit der

des Ofens niedrig erscheinen. wenn aber der äussere Theil des backenden Brotes der Ausstrahlung von Wänden ausgesetzt ist, die bis auf 250—300 Grad erhitzt sind, so darf man nicht vergessen, dass die unter der Kruste gelegenen Theile niemals mehr als 100 Grad Wärme erlangen können, wegen des in dem Teige enthaltenen Wassers, wovon die Krume nach dem Backen 35 bis 45 p. C. zurückhält.

Das heisse Brot wog 3.760 Kilogrm.; es wurde in ein Zimmer gebracht, dessen Temperatur 19 Grad war. Die während der Erkaltung gemachten Beobachtungen sind folgende:

Datum.	Stunde.	Temperatur d. Brotes.	Temperatur d. Zimmers.	Gewicht d. Brotes.
12. Juni	9 Uhr Morgens	97,0°	19,0°	3,760 Kilogrm.
	10 „ „	81,0°	19,1°	
	11 „ „	68,0	19,0	
	Mittags	58,1	19,1	
	1 Uhr	50,2	19,0	3,735 „
	2 „	44,0	19,0	
	3 „	38,6	18,9	
	4 „	34,7	19,0	
	5 „	31,6	18,7	
	6 „	28,9	18,6	
	8 „	25,0	18,4	
	10 „	23,0	18,3	
13. „	7 „ Morgens	18,8	18,1	
	9 „ „	18,3	18,1	3,730 „
	10 „ „	18,1	18,1	
	11 „ „	18,0	18,0	
	Mittags	18,0	17,9	
	2 Uhr	18,0	18,0	
	7 „	17,8	17,7	
14. „	9 Uhr Morgens	17,0	17,4	3,727 „
15. „	9 „ „	16,1	16,5	3,712 „
16. „	9 „ „	15,8	16,3	3,700 „
17. „	9 „ „			3,696 „
18. „	9 „ „			3,690 „

Neben das Brot mit dem Thermometer brachte ich ein anderes, um die Zustandsveränderungen zu beurtheilen. Vierundzwanzig Stunden nachdem es aus dem Ofen genommen war,

war die Temperatur des Brotes fast ganz gleich mit der des Zimmers; die Erkaltung konnte als beendet betrachtet werden, das Brot war halbaltbacken, wie es gewöhnlich einen Tag nach dem Backen ist; die Kruste zerbrach nicht mehr unter Druck; die Menge des verdampften Wassers betrug 30 Grm., also 0,008 des anfänglichen Gewichts. Am sechsten Tage, nachdem das Brot ausserordentlich altbacken geworden war, hatte sich der Verlust nicht über 0,01 erhoben; in den letzten fünf Tagen also, d. h. während der Periode, wo die Veränderung am deutlichsten ausgeprägt ist, obwohl sie schon nach der vollständigen Erkaltung stattfand, betrug der Wasserverlust nur 40 Grm. auf 3730 Grm. oder beinahe 0,01. Der folgende Versuch wird weiter beweisen, dass der Verlust an Wasser innerhalb so beschränkter Grenzen nichts zur Umwandlung des weichen Brotes in altbackenes beitragen kann.

Nach 6 Tagen wurde das Brot, dessen Gewicht 3,690 Kilogrammen war, wieder in den Ofen gebracht, eine Stunde nachher zeigte das bis in die Mitte der Krume eingeführte Thermometer nur 70 Grad. Das Brot zeigte sich nach dem Aufschneiden eben so frisch, als eben erst gebackenes. Es wog nicht mehr als 3,570 Kilogrm., hatte also 120 Grm. Wasser oder $3^1/_4$ p. C. verloren.

Dieser Versuch wurde unter einer andern Form wiederholt. Man brachte ein Stück heisses Brot in eine Schale, welche unter einer Glocke, deren Oeffnung über Wasser stand, gestellt war, so dass die in der Glocke befindliche Luft mit Feuchtigkeit gesättigt war. Das Stück wurde jeden Tag und zu derselben Stunde untersucht und gewogen.

Gewicht des Brotstücks	32,05 Grm.	weiches Brot,
		Verlust 0,23 Grm.
Nachdem es 24 St. unter d. Glocke gestand. hatte	31,82 „	halb altbacknes Brot,
		Verlust 0,07 Grm.
48 „ „ „ „ „ „	31,75 „	altbacknes Brot,
		Verlust 0,05 Grm.
72 „ „ „ „ „ „	31,70 „	
		Verlust 0,01 Grm.
96 „ „ „ „ „ „	31,69 „	sehr altbacknes Brot.

Man sieht aus diesen Wägungen, dass das heisse Brot unter Verminderung seines Gewichts um 0.007 halb altbacken geworden ist. Hatte es einmal diesen Zustand angenommen, so vermehrte sich die Festigkeit, obschon die successiven Verluste nicht mehr als [illegible], 0.010, [illegible] des ursprünglichen Gewichts betrugen.

Ein Stück altbackenes Brot von 28.65 Grm. Gewicht wurde geröstet: mehr als $^1/_{10}$ hatten durch die Wirkung der Wärme die Eigenschaften des weichen Brotes angenommen. Der Verlust, zum grössten Theile von entwichenem Wasser, betrug fast $^1/_{10}$ des ursprünglichen Gewichts.

Ein sehr altbackenes Brot in den Backofen gebracht, verwandelte sich in weiches, als ein in sein Inneres eingeführtes Thermometer 70 Grad zeigte. Um endlich zu erfahren, ob diese Veränderung des Zustandes bei einer niedrigeren Temperatur stattfinde, brachte ich einen aus einem mehrere Tage alten Brote geschnittenen Brotcylinder in ein Etui von Eisenblech. Das Etui wurde, um das Entweichen der Feuchtigkeit zu verhindern, mit einem Kork verschlossen und dann im Wasserbade eine Stunde lang zwischen [illegible] und [illegible] Grad erhitzt. Die Krume war gerade so weich geworden, als ob man sie aus dem Backofen genommen hätte. Sie wurde erkalten gelassen. Vierundzwanzig Stunden nachher hatte sie die Consistenz des halb altbackenen Brotes, und achtundvierzig Stunden die des altbackenen. Die geschlossene Einrichtung zur Erhöhung der Temperatur, ohne dass Wasser dabei verloren ging, gestattete das in der Kapsel eingeschlossene Brot mehrmals zu verändern, indem man es erhitzte und dann allmählich erkalten liess.

Nach den im Vorstehenden angeführten Thatsachen darf man, wie ich glaube, schliessen, dass sich altbacknes Brot von weichem nicht durch einen geringern Wassergehalt unterscheide, sondern durch einen besondern Molekular-Zustand, welcher während der Erkaltung eintritt, sich in Folge derselben entwickelt und so lange besteht, als die Temperatur eine gewisse Grenze nicht überschreitet.

XLVI.
Notizen.

Ueber die Wärme, welche frei wird, wenn die Krystalle Schwefels, die durch Schmelzen erhalten werden, in die andere Form übergehen,

von Mitscherlich folgende Mittheilung gemacht worden. . d. Berl. Academie.)

Wenn die Krystalle, die auf die bekannte Weise durch nelzen des Schwefels dargestellt werden, noch heiss von compacten Masse getrennt werden, oder wenn man kleinere zen derselben bereitet und wenn sich erst nur wenige Kry- e gebildet haben, den flüssigen Schwefel abgiesst, so ver- rn sie sich langsam, indem von einzelnen Punkten diese nderung ausgeht und mehrere Tage vergehen, bis sie voll- t ist. Bei einer grösseren Masse, besonders wenn man usammenhängend lässt, erfolgt diese Veränderung schneller; einzelnen Krystalle behalten dabei ihre glänzende Oberfläche, dass sie in der Regel noch messbar sind und wenn man zuweilen im Innern derselben eine schwache krystallinisch ige Textur bemerkt, so gelingt es doch äusserst selten, hen von neugebildeten Krystallen zu beobachten. Diese Um- rung beruht nach der allgemeinen Annahme darauf, dass derselben die einzelnen Theile ihre Lage verändern und derselben ein Krystall aus einer grossen Zahl der andern n, der rhombenoctaëdrischen besteht; eine Annahme, die nders durch einen ähnlichen Vorgang gerechtfertigt wird, her auf eine sehr schöne Weise bei den Krystallen des matischen schwefelsauren Nickeloxyds beobachtet werden kann, velchen sich, wenn sie in einem verschlossenen Gefässe dem te ausgesetzt werden, grosse messbare Quadratoctaëder bil- , die dieselbe Zusammensetzung, wie die prismatischen Kry- e haben (Poggendorff's Annalen 1827 B. 11 p. 326). ch verschiedene Flüssigkeiten, worin der Schwefel löslich ist, n man diese Veränderungen sehr schnell bewirken, am be- durch Schwefelkohlenstoff; taucht man die frischen, durch melzen bereiteten Krystalle in eine gesättigte Auflösung von

Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so findet die Umänderung sogleich statt und auf der Oberfläche und im Innern der einzelnen Krystalle haben sich erkennbare Rhombenoctaëder gebildet. Man braucht die Spitze eines Krystalls nur mit Schwefelkohlenstoff zu berühren, damit von dieser Stelle die Umänderung sich sogleich durch den ganzen Krystall verbreitet.

Durch diese rasche Umänderung ist es möglich, die Wärme zu bestimmen, welche dabei frei wird. In einem mit einem sehr schlechten Wärmeleiter umgebenen Glaskolben wurden zu einer gesättigten Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff frisch bereitete Krystalle geschüttet; vor dem Einschütten war der Kolben, die Lösung und die Krystalle gewogen und die Temperatur derselben bestimmt worden. Nach sechs Minuten war die höchste Temperatur erreicht: die Temperaturzunahme des Gemisches betrug 6°,1. Obgleich auf 375,1 Grm. Schwefel nur 245,5 Grm. der gesättigten Auflösung genommen wurden, so erfolgte die Umänderung doch in wenig Minuten. Bei diesem Versuch wurde so viel Wärme frei als nöthig ist, um die angewandte Schwefelmenge um etwas mehr als 12° zu erwärmen.

Da es sich jedoch zeigte, dass der frisch bereitete Schwefel, wenn er nur gestossen oder stark geschüttelt wird, schnell in die andere Form übergeht, so wurde dieses Mittel vorgezogen, um die Wärme, welche bei der Umänderung frei wird, zu bestimmen. Wenn man eine grosse Menge Schwefelkrystalle anwendet und die Kugel des Thermometers in der Mitte derselben befindlich ist, so kann man die Erkaltung durch die Wände des Gefässes und die Luft ganz beseitigen. Bei der Anwendung von einem Centner Schwefel wurde schon ein genaues Resultat erreicht: man schmilzt eine grössere Menge Schwefel am besten in einem eisernen Topf und giesst den flüssigen Schwefel in ein hölzernes Fass; wenn die Krystalle sich gebildet haben, welches nach drei Stunden erfolgt, wird der flüssige Theil des Schwefels abgegossen, das hölzerne Fass auseinander geschlagen und der noch heisse Schwefel in Stücke zerhauen, welche man so lange liegen lässt, bis sie die Temperatur der Luft angenommen haben. Lässt man die krystallisirte Masse im Topf erkalten, so verändert sie sich sehr schnell, weil durch die Zusammenziehung, die durch die Erkaltung bewirkt wird, eine Spannung und ein Reissen und Zerbröckeln stattfindet, wodurch wie durch Zerstossen

Umänderuug bewirkt wird. Die Krystalle, die sich nicht verän-
rt haben, werden rasch zerstampft und in ein Gefäss, welches man
t schlechten Wärmeleitern umgeben hat, am zweckmässigsten
ein gut eingerichtetes Calorimeter, eingetragen; den Versuch
ngt man in einem Zimmer an, dessen Temperatur 2° höher
s die des Schwefels ist und trägt diesen, wenn seine Tempe-
tur um 4° gestiegen, in ein anderes Zimmer, dessen Tempe-
tur wieder 2° höher als die des Schwefels ist und setzt den
ersuch auf diese Weise fort; gegen das Ende desselben wählt
an ein Zimmer, dessen Temperatur so nahe als möglich die
es Schwefels ist. Bei mehreren Versuchen war in den ersten
hn Minuten keine Erhöhung der Temperatur bemerkbar, dann
ieg sie allmählig, nach 20 Minuten für jede 3 Minuten um 1°,
i einem Versuch nach 1 Stunde 9 Minuten bis um 12°,4, bei
nem andern nach $2^1/_2$ Stunde um 11°,8. Die Wärme, welche
emnach frei wird, wenn der Schwefel aus der einen in die
ndere Form übergeht, würde so viel betragen, als nöthig ist,
n dieselbe Menge Schwefel um 12°,1 zu erwärmen, also, da
e Wärme-Kapacität des Schwefels 0,1880 ist, 2,27 Wärmeein-
iten. Auch der zähe Schwefel ändert sich in Berührung mit
hwefelkohlenstoff schnell in den gewöhnlichen Schwefel um,
bedarf dazu etwa einer halben Stunde.

In welcher Beziehung diese Umänderung des Schwefels und
e Wärmeentwicklung mit den allotropischen und isomeren Zu-
änden der Körper steht, hofft der Verfasser in einer andern
handlung nachweisen zu können.

) *Analytische Trennung des Mangans von andern Basen.*

W. Gibbs hat (Sillim. Amer. Journ. Vol. XIV, p. 204)
e Beobachtung Schönbeins über die Zersetzung des Man-
ns in schwefelsauren und salzsauren Lösungen durch Bleisu-
roxyd für die analytische Trennung des Mangans zu verwerthen
sucht und Versuche über das Verhalten jenes Superoxyds zu
rschiedenen andern Salzen angestellt. Die erlangten Resultate
nd folgende: Aus neutraler schwefelsaurer, salzsaurer und sal-
tersaurer Lösung wird Mangan durch Bleisuperoxyd langsam
der Kälte, schnell durch Kochen gefällt. Es wird dabei ein
ntheil des Superoxyds in Oxyd verwandelt und gelöst, während

das Manganoxydul zu Superoxyd umgeändert sich niederschlägt. Ueberschuss von Schwefel-Salzsäure, Essig- oder Bernsteinsäure verhindert die Fällung des Mangans nicht, erfordert aber unnützen Verbrauch an Bleisuperoxyd, Ueberschuss von Salpetersäure jedoch verursacht die Bildung von Uebermangansäure. Organische Körper, welche durch Bleisuperoxyd oxydirt werden, verhindern die Fällung des Mangans ebenfalls nicht, aber sie verzögern dieselbe und man fällt dann lieber durch Schwefelwasserstoffammoniak. Die Anwesenheit von schwefelsaurem, salpetersaurem und Chlorwasserstoffammoniak, und wahrscheinlich aller Ammoniaksalze schadet nicht. Eisenoxydulsalze oxydiren sich höher und fallen zum Theil mit heraus. Ebenso die Kobaltsalze, deren Fällung jedoch nicht vollkommen zu erreichen ist. Nickeloxydul- und Zink-Salze werden nicht gefällt, erstere nicht einmal höher oxydirt. Ist das Bleisuperoxyd völlig frei von Oxyd, so bringt es in Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia- und Thonerde-Salzen keine Fällung hervor. Man kann also Mangan von den bisher angeführten Basen, ausgenommen Eisen- und Kobaltoxydul, durch Bleisuperoxyd trennen.

Von *Kali* und *Natron* trennt man das Mangan am besten, wenn sie als Chlorverbindungen angewendet werden. Man digerirt in einem Sandbad bei 85° C. ungefähr eine Stunde lang und nimmt für je 1 Grm. der zu untersuchenden Masse 5 Grm. Bleisuperoxyd. Die Entfernung des gelösten Bleies aus dem Filtrat geschieht durch Schwefelwasserstoff und die Ermittelung des Mangans, welches auf dem Filter als Superoxyd blieb, durch Behandlung mit Salpetersäure, Schwefelwasserstoff und endlich Ausfällung durch kohlensaures Natron. Ist Eisensalz bei den Alkalien vorhanden, so verwandelt man dasselbe durch Chlor oder Brom in Oxydsalz um und fällt das Oxyd durch kohlensaure Baryterde.

Von *Baryt*, *Strontian*, *Kalk*, *Magnesia* und *Thonerde* trennt man Mangan auf dieselbe eben erwähnte Art. Sind zugleich Alkalien anwesend, so wendet man als Lösungsmittel der Basen womöglich Salzsäure an. Ist Magnesia und Thonerde vorhanden, so setzt man nach der Digestion vor dem Filtriren der kalten Lösung ein paar Tropfen Salpetersäure zu. Sind, ausser Alkalien, Eisenoxyd- und Thonerdesalze da, so fällt man letztere zuvor durch kohlensaure Baryterde.

Von *Zink* und *Nickel* lässt sich auf dieselbe Art Mangan sicher trennen, wenn Nickel von Kobalt ganz frei ist, sonst nicht. Um eine etwaige Fällung von Zinkoxyd durch Bleioxyd zu verhindern, ist es gut, ein paar Tropfen Salpetersäure hinzuzufügen.

Das Bleisuperoxyd, welches G. zu der analytischen Trennung anwandte, hatte er sich durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat mit Chlor, Waschen des Products mit siedendem Wasser und Digestion mit Salpetersäure dargestellt. Es ist ein schwarzbraunes Pulver. Das käufliche Superoxyd ist für die Analyse nicht anwendbar, weil es alle die Verunreinigungen der Mennige enthält, aus der es dargestellt zu werden pflegt, also Eisen und Mangan.

Die schwarze Substanz, die durch Bleisuperoxyd aus Mangansalzen gefällt wird, verhält sich wie ein Gemenge oder eine Verbindung von Blei- und Mangansuperoxyd (?), sie löst sich leicht selbst in kalter Chlorwasserstoffsäure mit schmutzig brauner Farbe*), die Lösung wird beim Erhitzen farblos und entwickelt Chlor; gewöhnliche Salpetersäure löst davon selbst nach langer Zeit nur ein wenig, rauchende Salpetersäure löst sie beim Erhitzen. Mit Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Sauerstoff, mit Oxal- und Weinsäure Kohlensäure.

---

f) *Rhodanwasserstoffsäure in einem käuflichen Ammoniak.*

Mazade hat bei einer Untersuchung des Ammoniaks, welches man in den concentrirten Wässern der Gasfabrik zu Saint-Etienne antrifft, Rhodanwasserstoff-Ammoniak gefunden; die rothe Farbe, welche bei der Verbindung dieses Ammoniaks mit Säuren entsteht, rührt von der Einwirkung der Rhodanwasserstoffsäure auf das in der Säure und im Ammoniak enthaltene Eisen her. Pelouze bemerkt dabei, dass Herr Moreau die Gegenwart von Rhodanwasserstoff-Ammoniak unter den Producten der Destillation der Steinkohle nachgewiesen hat, und dass die rothe

*) Dies scheint vielmehr auf die Anwesenheit von Manganoxyd hinzudeuten. Anm. d. Redact.

Farbe, welche bisweilen der mit dem schwefelsauren Ammoniak der Gasfabriken bereitete Alaun zeigt, von diesem Salze herrührt.
(*Compt. rend. XXXV, 803.*)

3) *Ueber einen neuen aus China stammenden grünen Farbstoff.*

(*Compt. rend. XXXV*, 558.)

In vorigem Herbste erhielt Hr. J. Persoz von Hrn. Daniel Koechlin-Schouch ein Stück eines in China gefärbten Baumwollenzeuges, von meergrüner, sehr beständiger Farbe. Alle Versuche, einen blauen oder gelben Farbstoff darin nachzuweisen, waren vergeblich, und der Verf. überzeugte sich bald durch Isolirung des färbenden Stoffes, dass dieses Grün ein eigenthümlicher Farbstoff sei. Es zeigte sich nämlich, 1) dass der Farbstoff organischen und vegetabilischen Ursprungs war, und 2) dass das damit gefärbte Zeug eine beträchtliche Menge Thonerde, etwas Eisenoxyd und Kalk enthielt, Körper, deren Gegenwart beweist, dass zur Fixirung des Farbstoffes auf dem Zeuge Beizmittel erforderlich sind.

Diese widersprechenden Resultate forderten zu einer gründlicheren Untersuchung auf. Durch die Gefälligkeit des amerikanischen Consuls in Canton, Hrn. Forbes, gelang es dem Verf., ungefähr ein Gramm der kostbaren Substanz zu erhalten. Dieselbe erscheint in dünnen Blättchen von blauer Farbe, hat mit dem Indigo von Java viel Aehnlichkeit, von dem sie sich aber durch ein feineres Korn, durch ihre Zusammensetzung und ihre chemischen Eigenschaften unterscheidet. Ein kleines Fragment dieser Substanz mit Wasser übergossen, färbte sich bald dunkelblau mit grünlichem Reflex. Wurde in eine allmählich zum Kochen erhitzte Lösung ein Stück mit Thonerde und Eisen gebeiztes Baumwollenzeug getaucht, so nahm dieses Farbe an. Die mit Thonerde gebeizten Theile färbten sich mehr oder weniger dunkel meergrün, je nach der Intensität der Beize;

die mit Thonerde und Eisenoxydsalzen gebeizten Stellen waren dunkelmeergrün mit einem Strich in's Olivenfarbige;

die blos mit Eisensalzen gebeizten Stellen endlich waren dunkel-olivenfarbig. —

Die ungebeizten Stellen blieben weiss.

Die so erhaltenen Farben wurden wie das chinesische Grün itersucht, wobei sie sich auf die nämliche Weise verhielten. us diesen Versuchen geht nun hervor:

1) Dass die Chinesen einen Farbstoff (Lack) besitzen, welher, im äusseren Ansehen dem Indigo ähnlich, die Thonerdend Eisenbeizen grünlich färbt;

2) dass dieser Farbstoff weder Indigo, noch ein Derivat es letztern enthält.

Herr Persoz hofft durch den Präsidenten der Handelskamler zu Paris, Herrn Legentil, eine grössere Menge des Farboffs zur weitern Untersuchung, sowie Notizen über seinen Urrung und seine Bereitung zu erlangen.

---

5) *Platin und Irid-Osmium in Californien.*

Genth (Sillim. Journ. Vol. XIV, p. 277) bemerkte unter nigen Goldsorten Californiens wenige stahlgraue Körner von atin und bleigraue Säulen von Irid-Osmium. In einer Sammng weisser Körner liessen sich, nach Absonderung des Platins, chsseitige Säulen von einer Farbe zwischen bleigrau und zinneiss erkennen, die beim Erhitzen auf Platinblech starken Gech nach Osmium verbreiteten, dann irisirten und schliesslich lb und stahlblau anliefen; sie waren demnach wahrscheinlich *sserskit*, $IrOs_4$. Als Genth das Irid-Osmium vom Ural prüfte, rhielt es sich ebenso, und er meint, dass dies Verhalten ein tes Unterscheidungsmerkmal zwischen *Sisserskit* und *Newnskit* sei. Wahrscheinlich giebt es daher nur zwei Verbinngen des Irids mit Osmium, $IrOs_4$ und IrOs; $IrOs_3$ ist muthasslich eine Mischung aus den beiden.

---

6) *Rubian.*

Ueber das ***Rubian*** von Schunk (s. d. Journ. LV, 490) acht Rochleder (Ann. d. Ch. u. Ph. LXXXII, 215.) die Berkung, dass dasselbe wahrscheinlich nichts als unreine Ruryththrinsäure sei, da die Eigenschaften sowohl als die Zusamensetzung sehr gut mit denen der letzteren übereinstimmen.

Der Unterschied besteht darin, dass Schunk's Rubian norph ist, Asche hinterlässt und mit Salz- oder Schwefelsäure

ausser Alizarin und Zucker noch drei andere Zersetzungsproducte liefert, während die Ruberythrinsäure durch Salz- oder Schwefelsäure blos in Alizarin und Zucker zerfällt.

---

7) *Mineralogische Notizen.*

Von Blake.

(Sillim. Journ. Vol. XIV, 105). *Apatitlager* in bedeutender Mächtigkeit wurden bei Hundstown, Grfsch. Essex (N.-Y.) gefunden und Blöcke von *Apatit* über 200 Pfd. schwer zu Tage gefördert. Die Masse war fast farblos, durchscheinend und dem Spargelstein ähnlich, oft in hexagonale Prismen und Rhomboëder spaltbar.

Schöne durchsichtige Krystalle *braunen Turmalins* fanden sich in dem dichten Phosphorit an der Eupyrchroit-Localität, Essex Grfsch. (N.-Y.) Endflächen ausgebildet kommen selten vor, sie gleichen dann denen von Gouverneur (N.-Y.), die Rose beschrieben hat. Die Krystalle sind dichroitisch, geschliffen sehr schön.

Lamellen von *rothem Zinkoxyd* finden sich in der Zinkmine Stirling Hill (Grfsch. Sussex N.-Y.) in dem sehr krystallinischen Kalkstein. Sie sind frei von Franklinit.

Molybdänsaures Bleioxyd kommt in den Bleigruben von Phoenixville (Pa.) vor und enthält Chromsäure, daher seine Farbe einigen Species des Rothbleierzes ähnelt.

Das als *Lievrit* beschriebene Material von O'Neil Grube, Grfsch. Orange, hat nach der Zeit Shepard als *Dimagnetit* beschrieben.

---

8) *Ueber Wassergehalt und Krystallform des Zinnchlorürs*

hat Schneider (Pogg. Ann. LXXXVIII, p. 59) mitgetheilt, dass das frisch dargestellte Salz aus wasserhellen zwei- und eingliedrigen (monoklinoëdrischen) Prismen mit Abstumpfung der stumpfen und scharfen Seitenkanten und einer augitartigen Zuspitzung besteht. Die Analyse ergab für 100 Th. desselben in zwei Versuchen 52,71 und 52,36 Th. Zinn und das Salz enthält demnach 2 Atome Krystallwasser, $SnCl + 2\dot{H}$, wie dies auch schon von Henry (1845) und von Penny (1851) angegeben ist.

---

9) *Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure*

ach Reynoso's Methode (s. d. Journ. LIV, 261) hat Bennett Chem. Gaz. 1853, p. 17) Versuche angestellt, welche ermitteln ollten, ob die Phosphorsäure vollkommen an Zinnoxyd gebunen niederfällt und ob andere Oxyde nicht etwa dies auch thun.)ies würde jene Methode unbrauchbar machen, da sie bekanntich auf der Anwendung einer gewogenen Menge Zinn und Betimmung der Gewichtszunahme des durch Salpetersäure erhalenen Zinnoxydes beruht, mit welchem sich die Phosphorsäure ereinigt. Die Resultate der Versuche sind: dass allerdings alle hosphorsäure, an Zinnoxyd gebunden, niederfällt, dass aber n beträchtlicher Ueberschuss von Zinn zu nehmen ist. Wenn los mit Zinn gleichzeitig Eisen sich in der Lösung befindet, scheidet sich Eisenoxyd mit aus, und der anfänglich entstanne Niederschlag löst sich in Wasser theilweis wieder auf, ahrscheinlich weil lösliche Doppelnitrate sich bilden. Enthält ne solche Lösung Phosphorsäure, so ist im Niederschlag alles nn mit der Phosphorsäure, aber auch Eisenoxyd, enthalten, nn jedoch in unlöslicher Gestalt. Sind von Basen Kalkerde id Thonerde anwesend, so bleiben sie in Lösung. Die beste t, jene Methode in Ausführung zu bringen, scheint die zu sein: an löst die phosphorsaure Verbindung in möglichst wenig Saltersäure, fügt neutrales Zinnchlorid hinzu und dann einen berschuss von schwefelsaurem Natron.

Im Allgemeinen wird sich also Reynoso's Methode annden lassen, aber nur mit gehöriger Vorsicht und keinenfalls, nn Eisensalze unter den phosphorsauren sich befinden.

---

10) *Umwandlung des Ammoniak's in Salpetersäure.*

Ein Patent für die *Umwandlung des Ammoniaks in Salptersäure* ist P. Claussen ertheilt worden. Die Erfindung steht darin, dass der Patentträger eine ammoniakhaltige Flüsgkeit durch einen Apparat gehen lässt, welcher Bimstein, Kohle, aks, Platinblech, Platinschwamm oder andere Sauerstoff rk absorbirende Körper enthält, und dann mit der Basis alk, Kali oder Natron) in Berührung bringt, deren salpeterres Salz er darstellen will. Hat man das Ammoniak in Ge-

stalt eines Salzes zu verwenden, so wird letzteres in einem geschlossenen Gefäss erst mit Kalkerde in Berührung gelassen. So lassen sich die bei der Leuchtgasbereitung in grosser Menge erhaltenen ammoniakalischen Wässer sehr gut verwerthen.

(Chem. Gaz. 1853, p. 20.)

---

11) *Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs.*

Von Bunsen.

(Ann. d. Chem. u. Ph. LXXXIV, 1.)

Um die Frage zu entscheiden, ob der als Jodstickstoff bisher betrachtete Körper ein Amid, Imid oder ein Nitril sei, hat Bunsen mehrere Versuche angestellt, welche ihn zu dem Resultat führten, dass der Jodstickstoff je nach seiner Darstellungsweise eine verschiedene Zusammensetzung besitzen könne. Vermischt man kalte gesättigte Lösungen von Jod und Ammoniak in wasserfreiem Alkohol, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus, welches sich, ohne zersetzt zu werden, mit absolutem Alkohol auswaschen lässt. Es löst sich noch feucht ohne Gasentwickelung in verdünnter Salzsäure und bildet damit Jodchlorür, JCl, und Salmiak, und zwar auf je 2 Atome Ammoniak 3 Atome Chlorjod. Daraus folgt für den Jodstickstoff die Zusammensetzung $NJ_3 + NH_3$, in 100 Th.

	gefunden.	Atom.	berechn.
Stickstoff	3,46	1	3,40
Jod	92,33	3	92,46
Ammoniak	4,21	1	4,14

Dieselbe Zusammensetzung besitzt der aus weniger concentrirter alkoholischer Lösung dargestellte Jodstickstoff.

Wenn man aber Jod in Königswasser löst, die Lösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag schnell mit kaltem Wasser auswäscht, so besteht der Jodstickstoff aus $4NJ_3 + NH_3$, in 100 Th. aus.

	gefunden.	Atom.	berechn.
Stickstoff	3,15	4	3,51
Jod	95,31	12	95,43
Ammoniak	1,15	1	1,06

Bei längerem Auswaschen mit Wasser zersetzt sich dieses Jodstickstoff-Ammoniak unter Ausscheidung von Jod und Stick-

stoff. Die in der Analyse gefundene geringe Menge Ammoniak ist keine unwesentliche Beimengung, sondern sie gehört zur Constitution der Verbindung, denn wenn man letztere längere Zeit in Wasser sich selbst überlässt, so enthält der Rückstand neben viel freiem Jod stets noch mehr Ammoniak als 1 Atom auf 3 Atome Jodchlorür, wenn man ihn mit Salzsäure behandelt.

Die Analyse wurde auf folgende sinnreiche Art ausgeführt: Die Quantität des durch Auflösen der Verbindung in Salzsäure gebildeten Salmiaks wurde auf die gewöhnliche Art mittelst Platinchlorid ermittelt, die Zusammensetzung des dabei entstandenen Chlorjods aber so: man misst von der salzsauren Lösung zwei gleich grosse Volumnia ab, fällt aus dem einen das Jod durch Palladiumsalz, nachdem durch schweflige Säure das Chlorjod in HCl und HJ umgewandelt ist, und setzt das zweite zu einem bestimmten Masse schwefliger Säure hinzu, nachdem man zuvor ermittelt hat, wie viel dieses an Jod bedarf zur Zersetzung der schwefligen Säure, und ermittelt dann die zur völligen Zerstörung der schwefligen Säure noch erforderliche Menge Jod. Ein dem frühern gleich grosses Volumen der salzsauren Lösung wird im Wasserbade eingedampft, bis alles Chlorjod verjagt ist und dient zur Bestimmung des Ammoniaks mit Platinchlorid.

---

12) Ueber die Krystallform einiger citronensaurer Salze.

J. C. Heusser hat (Pogg. Ann. LXXXVIII, 121) unter den citronensauren Verbindungen eine bisher unbekannte, das in höherer Temperatur zwei- und eingliedrig krystallisirende $\dot{N}a\bar{C}i$, dargestellt, ferner die ihrer Zusammensetzung nach wenig gekannten zweifach- und dreifach-sauren Ammoniaksalze, endlich die krystallographisch nicht genau gekannten anderthalbfachsauren Salze des Kali's und Ammoniaks.

Bekanntlich krystallisirt *Citronensäure* aus einer kalt gesättigten Lösung anders zusammengezetzt als aus einer heiss gesättigten. Erstere ist $= C_{12}H_{10}O_{16}$, letztere $= C_{12}H_9O_{15}$. Diese lässt sich nicht in messbarer Form gewinnen, erstere dagegen sehr gut. Die Krystalle sind zwei- und zweigliedrig mit dem Axenverhältniss a:b:c = 1: 1,48349: 2,46569, und bestehen meist aus drei zusammengehörigen Flächenpaaren mit untergeordnetem zu-

gehörenden Octaeder, selten mit gerader Endfläche, aber nach dieser spaltbar.

Anderthalb citronensaures Kali erhält man aus einer mit $\dot{K}\ddot{C}$ neutralisirten Lösung von Citronensäure, wenn man ein wenig überschüssige Citronensäure hinzufügt. Die Krystalle sind zwei- und eingliedrig, sie bestehen im Mittel aus 4 Analysen in 100 Theilen aus:

		berechnet.	
$\dot{K}$	35,06	35,17	
C	27,52	26,83	nach der Formel $\dot{K}_2(C_4H_2O_4)_3$.
H	2,32	2,24	

Einfach citronensaures Natron. a, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, hatte die Zusammensetzung, wie sie Berzelius und Heldt angeben, Krystalle zwei- und zweigliedrig, Axenverhältniss a:b:c = 1:1,59517:0,393239, Säulen a: $^2/_3$ b: ∞ c, Octaëderflächen (o) a: $^1/_2$ b:c und (o′) a: $^1/_3$ b:c. Das Salz verwittert nicht schnell, wie Heldt angiebt. Enthält in 100 Th. 26,3 p. C. Natron.

b, bei höherer Temperatur krystallisirt (60° C.) Grosse Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, welche im Mittel aus 4 Analysen folgende Zusammensetzung zeigten:

		berechnet.	
$\dot{N}a$	31,65	31,77	
C	24,63	24,44	nach der Formel $\dot{N}a\bar{C}i + \dot{H}$.
H	3,27	3,06	

Anderthalb citronensaures Ammoniak scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Lösung von Citronensäure in zwei- und zweigliedrigen Krystallen aus; eben solche Krystalle aber mit mehr Flächen bilden sich, wenn die Lösung vorher gekocht oder mit ein wenig überschüssiger Citronensäure versetzt wird. Das Salz enthielt 23,03 p. C. Ammoniumoxyd ist also nach der Formel $(NH_3\dot{H})_2\bar{C}i_3$, welche 23,017 p. C. verlangt, zusammengesetzt. Die von Heldt behauptete Dimorphie des Salzes fand H. nicht bestätigt, vielmehr ist die eine Art von Krystallen nur reicher an Flächen, wie dies aus der Zeichnung der Krystalle, auf die wir verweisen, sich ergiebt. Ein Irrthum konnte dadurch veranlasst werden,

dass manchmal die Octaederflächen hemiedrisch auftraten. Die Lösung dieser Krystalle aber verhält sich im polarisirtem Licht indifferent.

Zweifach citronensaures Ammoniak krystallisirt ein- und eingliedrig. Es besteht in 100 Th. im Mittel von 4 Analysen aus

		berechnet.	
$NH_4\dot{H}$	17,77	18,31	
C	33,72	33,80	nach der Formel $NH_4\dot{H}\bar{C}i_2$.
H	5,77	5,64	

Dreifach citronensaures Ammoniak scheidet sich in kleinen ein- und eingliedrigen Krystallen aus, wenn die in den verlangten Aequivalentzahlen gefertigte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Erst aus der Mutterlauge nach der zweiten Krystallisation scheiden sich Gemenge des dreifach und zweifach-citronensauren Salzes aus. Die Analyse ergab im Mittel aus 4 Analysen für 100 Th. die Zusammensetzung:

		berechnet.	
$NH_4\dot{H}$	12,27	12,44	
C	34,60	34,45	nach der Formel $(NH_4\dot{H})\bar{C}i_3 + \dot{H}$.
H	5,45	5,26	

---

18) Gieseckit und Spreustein

sind nach Blum (Pogg. Ann. LXXXVII, 315) zwei *Pseudomorphosen nach Nephelin* (Eläolith). Der Gieseckit von *Julianenshaab* besteht im Innern aus feinschuppigem Aggregat von kleinen Glimmerblättchen, und das Endresultat seiner Zersetzung ist also Glimmer. Vergleicht man die Analyse des Eläolith mit der des Gieseckits, so ergiebt sich, dass ersterer unter Ausscheidung von Natron und Aufnahme von Wasser, Eisenoxydul, wenig Talkerde und Manganoxyd in letzteren übergegangen ist.

Eben so ist der Spreustein oder Bergmannit ein in Umwandlung begriffener Eläolith, wie B. sich in einem Exemplare überzeugte, welches zur Hälfte aus dem ursprünglichen, zur Hälfte aus dem Zersetzungsproducte bestand. Der Umwandlungsprocess besteht hier darin, dass Kali, etwas Natron und kiesel-

saure Thonerde ausscheiden und Wasser aufgenommen wird, und es entsteht aus $\left.\begin{matrix}\dot{N}a_2\\ \dot{K}_2\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + 2\,\ddot{\overline{A}}l\dddot{Si}$ dann $\dot{N}a\dddot{Si} + \ddot{\overline{A}}l\dddot{Si} + 2\dot{\overline{H}}$.

---

14) *Remingtonit, ein neues Kobalt-Mineral,*

bildet nach Booth (Sillim. Journ. Vol. XIV, 48) einen rosenrothen Ueberzug auf dünnen Serpentinadern, welche Hornblende und Epidot durchsetzen. Die Begleiter sind ausser den genannten Mineralien noch kohlensaurer Kalk und Carrolit. Es findet sich auf der Kupfergrube bei Finksburry, Grfsch. Carrol, Maryland, welche unter Aufsicht des Hrn. Edw. Remington steht (daher der Name des Minerals).

Die Löthrohrproben und die Versuche auf nassem Wege bewiesen, dass das Mineral eine wasserhaltige Verbindung von Kohlensäure mit Kobaltoxyd sei und geringe Spuren von Eisen enthalte. Die geringe Menge reichte nicht zu einer quantitativen Analyse aus.

---

15) *Zusammensetzung des Mosandrits.*

N. J. Berlin (Pogg. Ann. LXXXVIII, 156) hat eine quantitative Analyse dieses seltenen, zuerst von A. Erdmann beschriebenen Minerals auf folgende Art ausgeführt:

Das fein geriebene Mineral, dessen spec. Gew. 3,02—3,03 war, wurde in gelinder Wärme durch Salzsäure zerlegt und die Flüssigkeit bei $+ 50^0$ eingedampft. Durch Zusatz von Wasser wurde die Kieselsäure weiss, aber nicht frei von fremden Stoffen ausgeschieden, die völlige Befreiung der Kieselsäure bewerkstelligte B. durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Aus dem Filtrat wurden durch Fällung mit Ammoniak erhalten: Titansäure, die Oxyde der Cermetalle, Eisenoxyd und Manganoxyd; dieselben wurden mit den aus der Kieselsäure ausgezogenen Stoffen in Säure gelöst und aus der Lösung fällte man durch schwefelsaures Kali die Oxyde der Cermetalle. Lanthan, Didym und Cer liessen sich durch verdünnte Salpetersäure *nicht* quantitativ trennen. Der aus der schwefelsaures Kali haltenden Lösung durch Ammoniak gefällte und ausgewaschene Niederschlag wurde in

Salzsäure gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt und durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak von Eisen und Mangan befreit. Der Rückstand nach dem Verbrennen der Weinsäure mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen und mit viel Wasser anhaltend gekocht, lieferte die Titansäure. Es blieb schliesslich in dem Wasser ein durch Ammoniak fällbares Oxyd in Lösung, welches, obwohl geglüht in verdünnter Salpetersäure löslich, doch als Lanthanoxyd erkannt wurde. So war die Substanz zu den Analysen I und II behandelt.

In Analyse III wurde das Mineral geglüht, um den Wasserverlust zu bestimmen und zuerst mit saurem schwefelsaurem, dann mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.

Das grünlichbraune Mineral ist von violettem Flussspath so innig durchwachsen, dass die Trennung davon nicht ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen ist. Bei der Behandlung mit Salzsäure entwickelt sich Chlor.

Das Resultat der Versuche war für 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	29,34	30,70	30,46	29,24
Kalkerde	19,08	19,08	19,06	
Oxyde des Ce, Ca, Di	26,10	25,45	} 38,32	
Titansäure	9,73	9,48		
Eisenoxyd (manganhaltig)	1,80	1,85		
Talkerde (manganhaltig)	0,98	—	0,51	
Kali	0,54	0,50	—	
Natron	2,87	—	—	
Wasser	8,64	—	9,16	
	99,08			

Berichtigt man nach dem Gesammtgehalt (38,32) der durch Ammoniak fällbaren Stoffe, deren genaue Trennung ohne Verlust nicht auszuführen ist, ihre Menge, so erhält man aus dem arithmetischen Mittel der Versuche für den Mosandrit folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	29,93	15,54
Titansäure	9,90	3,95
Oxyde des Ce, Ca, Di	26,56	
Eisenoxyd (manganhaltig)	1,83	
Talkerde (manganhaltig)	0,75	
Kalkerde	19,07	5,42
Kali	0,52	
Natron	2,87	
Wasser	8,90	7,91

Die Sauerstoffmengen der $\ddot{Ti} : \dot{Ca} : \dot{H} : \dddot{Si}$ sind einfach 3 : 4 : 6 : 12, der Mosandrit ist also ein Mineral von constanter Zusammensetzung. Da aber die Oxyde des Cers, Lanthans und Didyms nicht von einander trennbar sind, so kann eine Formel für denselben nicht aufgestellt werden.

---

16) *Analyse einiger schottischen Zeolithe.*

A. J. Scott theilt die Analyse einiger Zeolithe mit (Edinb. new philos. Journ. Jul.—Octob. 1852, p. 280), unter denen er für *Pektolith* eine andere Formel berechnet hat.

Der *Pektolith* findet sich auf der Insel Skye in compakten, faserigen Massen aus strahligen seidenglänzenden Nadeln zusammengesetzt. Er ist sehr zähe, von 2,784 spec. Gew., schmilzt ohne Aufblähen vor dem Löthrohr zu einer Perle und zeigt die Reactionen von Thonerde und Mangan. Er löst sich beim Erwärmen theilweis in Salzsäure unter Abscheidung von flockiger Kieselsäure und besteht aus

$\dddot{Si}$	52,007	p. C.
$\dddot{Al}$	1,820	„
$\dot{Ca}$	32,854	„
$\dot{Mg}$	0,396	„
$\dot{Na}$	7,670	„
$\dot{H}$	5,058	„

Dies entspricht am besten der Formel $\dot{Na}\dddot{Si} + \dot{Ca}_4\dddot{Si}_3 + 2\dot{H}$, welche erfordert

$\dddot{Si}$	52,6
$\dot{Ca}$	32,4
$\dot{Na}$	9,1
$\dot{H}$	5,9

Die Zusammensetzung von dem Mineral aus Royal-Island im Obern See (N.-A.), welches aus

	1.	2.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	53,45	55,66
$\dot{\mathrm{Ca}}$	31,21	32,86
$\overline{\dddot{\mathrm{Al}}}$	4,94	1,45
$\dot{\mathrm{Na}}$	7,37	7,31
$\dot{\mathrm{H}}$	2,72	2,72

besteht, und ebenfalls Pektolith genannt worden ist, stimmt mit dem obigen und mit v. Kobells Analyse des Pektoliths vom Mte Baldo wenig überein, während letzteres, für welches Berzelius die Formel $3\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{Si}} + 4\dot{\mathrm{Ca}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2 + 3\dot{\mathrm{H}}$ aufgestellt hat, sehr nahe mit dem von der Insel Skye übereinstimmt.

Skolezit findet sich auf der Insel Mull in langen strahligen Nadeln im Grünstein oder Trapp, mit Krystallen von Epidot durchsprengt. Es verhält sich ganz wie das schon von Fuchs, v. Kobell u. A. charakterisirte Mineral und stimmt am nächsten mit dem isländischen (von Gülich und Gibbs) dem Staffa und Faröer (von Fuchs und Gehlen) und dem Cachapoal-Mineral (von Domeyxo) überein. Seine procentige Zusammensetzung war $\dddot{\mathrm{Si}}$ 46,47; $\overline{\dddot{\mathrm{Al}}}$ 25,81; $\dot{\mathrm{Ca}}$ 14,14; $\dot{\mathrm{H}}$ 13,58 $=$ $\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{Si}} + \overline{\dddot{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{Si}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

Natrolith wurde bei der Anlegung eines Eisenbahntunnels unweit Bishoptown (Renfrewshire) in prächtigen, 2 Zoll langen, atlasglänzenden Krystallnadeln gefunden. Neben ihm kommt ein ähnliches Mineral vor, *Mesolith*. Der *Natrolith* löst sich völlig in Oxalsäure, wodurch er leicht von ihm ähnlichen Mineralien unterschieden werden kann. Er bestand aus $\dddot{\mathrm{Si}}$ 47,626 p. C. $\overline{\dddot{\mathrm{Al}}}$ 27,170 $\dot{\mathrm{Na}}$ 15,124 $\dot{\mathrm{H}}$ 9,780 $= \dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{Si}} + \overline{\dddot{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.

Laumontit kommt bei Storr auf Skye in einer 2—4 Zoll dicken Ader im Trappgestein vor, gleichzeitig mit *Stilbith*. Die Analyse gab als procentige Zusammensetzung $\dddot{\mathrm{Si}}$ 53,048 $\overline{\dddot{\mathrm{Al}}}$ 22,943 $\dot{\mathrm{Ca}}$ 9,676 $\dot{\mathrm{H}}$ 14,639, was am besten mit Gerhardt's Formel $\dot{\mathrm{Ca}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2 + 3\overline{\dddot{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{Si}}_2 + 12\dot{\mathrm{H}}$ übereinstimmt.

---

17) *Ueber Thorerde (Donaroxyd) aus dem Orangit* hat Berlin (Pogg. Ann. LXXXVII, 608) noch einige Versuche angestellt, um die Vermuthung Bergemann's, dass sein rothbraunes Donaroxyd die reine Thorerde sei, zu prüfen.

Das aus der Lösung des *Orangits* durch schwefelsaures Kali gefällte Doppelsalz wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak niedergeschlagen. Der in Schwefelsäure gelöste Niederschlag schied sich beim Kochen als *schneeweisse* Thorerde wieder aus.

Ein anderer Theil des Salzes wurde durch Kali und wieder ein anderer durch Ammoniak gefällt. Die beiden gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge wurden beim Glühen schwach gelbbräunlich, der durch Kali entstandene noch etwas dunkler. Wahrscheinlich ist es aber nicht Gehalt an Alkali, sondern eine verschiedene Dichte, welche die Farbe verursacht.

Das spec. Gew. des rohen rothbraunen sogenannten Donaroxyds fand B. nicht wie Bergemann = 5,576, sondern = 9,24, also sehr nahe dem von Berzelius für Thorerde ermittelten (9,4).

18) *Die Verbindung des Caprinaldehydes mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak*,

welcher Bertagnini (s. Journ. LVIII, 223) die Formel giebt $NH_4O, S_2O_4, C_{20}H_{20}O_2, 3aq$, ist, was an der angezogenen Stelle zu bemerken vergessen wurde, bereits vor zwei Jahren in meinem Laboratorium von R. Wagner (jetzt Professor in Nürnberg) dargestellt und untersucht worden. S. d. Journ. Bd. LII, 49. W. gab ihr die Formel $NH_4O, SO_2 + C_{20}H_{19}O, SO_2$.

Erdmann.

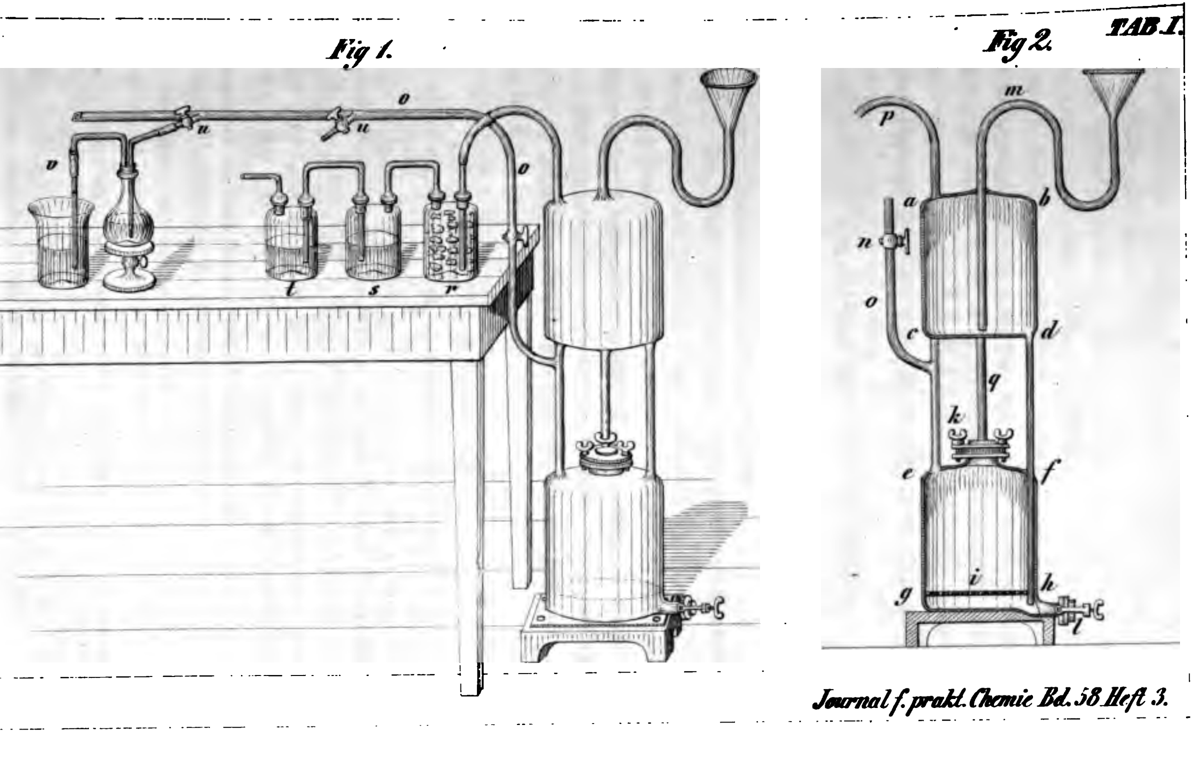
Literatur.

Die Probirkunst mit dem Löthrohre, von C. F. Plattner etc. Zweite Lieferung. Bog. 13—27. Leipzig. J. A. Barth. 1853.

Erfahrungen in dem Gebiete des Galvanismus, gesammelt von Dr. G. Osann, S. Bayr. Hofrath u. o. Prof. d. Physik zu Würzburg. Für Physiker, Chemiker und Techniker. — (Nebst Abdrücken von galvanisch-geätzten Zinnplatten. Erlangen, Verlag von Ferd. Enke. 1852.

Anleitung zur chemischen Analyse, für Anfänger bearbeitet von Dr. F. L. Sonnenschein. Berlin bei Möser und Kühn. 1852. 96 S.

(Es umfasst diese Anleitung die quantitative Auffindung der häufiger vorkommenden unorganischen Verbindungen, und der bekannteren organischen Säuren, wie der Citronensäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Benzoësäure. Sie enthält eine Anweisung für den Gang der Analyse bei Zerlegung der Silicate, der Ackererden und eine Abtheilung, in welcher die Anwesenheit organischer Körper, welche die Eigenschaften der unorganischen zu verdecken pflegen und häufiger bei Vergiftungen eingemischt werden, wie Fette, Emulsionen, Zucker, Gummi u. dgl. berücksichtigt wird; in letzterer Beziehung auch eine Methode zur Entdeckung des Morphins, Strychnins und Coniins. Endlich findet sich eine vollständige Zusammenstellung der wichtigsten Löthrohrreactionen und einer grossen Zahl schmelzbarer und unschmelzbarer Mineralien.)


TAB. I.
Fig 1.
o
u
u
v
o
t
s
r
Fig 2.
p
m
a
b
n
o
c
d
q
k
e
f
i
g
h
l

XLVII.
Ueber zwei neue Doppelsalze von Phosphorsäure und Molybdänsäure.

Von

Dr. **F. E. Zenker.**

(Auszug der an der Universität Leipzig vertheidigten Inauguraldissertation des Verf. *de quibusdam ad rationem quae est inter acidum molybdicum et phosphoricum pertinentibus.**)

Löst man den bekannten gelben Niederschlag, der bei Zusatz von Phosphorsäure oder irgend einem phosphorsauren Salze zu einer salzsauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak oder bei Zusatz einer Säure zu einer molybdänsaures Ammoniak und Phosphorsäure haltenden Flüssigkeit besonders beim Kochen entsteht, in Aetzammoniak auf und lässt die anfangs oft blau gefärbte, bald farblos werdende Lösung verdunsten, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Krystalle aus, die sich durch ihr Aussehen sofort von molybdänsaurem wie von phosphorsaurem Ammoniak unterscheiden. Später scheiden sich daneben Krystalle von der gewöhnlichen Form des molybdänsauren Ammoniaks aus, die fast aus reinem molybdänsaurem Ammoniak mit sehr geringer Beimengung von Phosphorsäure bestehen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle erscheinen seltner in einzelnen Individuen; dünn säulenförmig oder nadelförmig, meist in fächerförmigen oder garbenförmigen Aggregaten; die Individuen zeigen Glasglanz auf ihren Flächen, die Aggregate Seidenglanz; die

*) Im lateinischen Texte der Inaugural-Dissertation befinden sich mehrere Druck- und Rechenfehler, welche hier berichtigt sind.

Länge derselben ist meist sehr beträchtlich, von 1—2 Zoll; sie scheinen dem triklinoedrischen Krystallsystem anzugehören; eine genauere Bestimmung der Krystallform ist nicht gut möglich, da die Flächen an den einzelnen Krystallen zu klein, an den Aggregaten durch die Verbindung mehrerer Individuen gestreift erscheinen. Die Krystalle sind leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser löslich: ihre Lösung reagirt schwach sauer; kocht man die Lösung, oder setzt man sie nur längere Zeit bei mässiger Temperatur der Einwirkung der atmosphärischen Luft aus, so entweicht Ammoniak und es fällt ein weisser, den Wandungen der Gefässe anhaftender Niederschlag zu Boden, der sich in zugesetztem Ammoniak wieder löst. (Man muss deshalb bei der Darstellung das Erwärmen vermeiden; die Krystalle lassen sich leicht umkrystallisiren; man löst sie in wenig heissem Wasser, etwa mit Zusatz einiger Tropfen Aetzammoniak; erhitzt man die Krystalle mit der Lösung, so würde sich dieselbe bald trüben und Ammoniak entweichen.) Lässt man die Krystalle feucht an der Luft liegen, so trüben sie sich leicht etwas und lösen sich dann nur zum Theil mit Hinterlassung eines weissen pulverigen Rückstands; trocken verändern sie sich weder in verschlossenen Gefässen noch in trockner Luft merklich. Uebergiesst man sie mit Salzsäure oder Salpetersäure, so verwandeln sie sich, besonders beim Erwärmen, in ein gelbes Pulver; ebenso giebt ihre wässrige Lösung mit diesen Säuren versetzt einen gelben pulverförmigen Niederschlag. Beim Glühen verwandeln sie sich in eine blaugraue bis schwarze, nur stellenweis gelbe Masse, die durch Erhitzen mit Salpetersäure nur theilweis, nicht durchgängig gelb gefärbt wird. Die chemische Untersuchung ergab, wie nach der Bereitungsweise und den Reactionen zu erwarten war, Molybdänsäure, Phosphorsäure, Ammoniak und Wasser.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Bestandtheile schlug ich folgendes Verfahren ein. Zur Bestimmung der Phosphorsäure ward eine gewogene Menge lufttrockner Krystalle in Wasser gelöst, Schwefelammonium im Ueberschuss zugesetzt; nach einiger Zeit, nachdem die Flüssigkeit roth geworden, das Schwefelmolybdän durch Salzsäure gefällt, bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit der Flüssigkeit erhitzt, dann aufs Filter gebracht, mit heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt

orden war, ausgewaschen und im Filtrat mit Magnesia die hosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt . s. f. Schon Svanberg und Struve*) machten darauf aufmerksam, dass man, um alles Molybdän als Schwefelmolybdän u fällen, sogleich von Anfang einen Ueberschuss von Schwefelammonium anwenden müsse; versäumt man dies, so setzt ich der Niederschlag nicht gut ab, die über ihm stehende Flüssigkeit ist trüb und blau; man muss dann die Flüssigkeit nochmals ammoniakalisch machen, Schwefelammonium zusetzen u. s. f. Zum Auswaschen des Schwefelmolybdäns schreiben diese Autoren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zum Waschwasser vor. Ich fand diesen Zusatz unnöthig; hatte ich von Anfang an Schwefelammonium im Ueberschuss zugesetzt, was man daran erkennt, dass beim Zusatz von Salzsäure eine reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat, so erhitzte ich im Gegentheil die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs; der Anfangs mehr schleimige Niederschlag wird dadurch mehr pulvrig und lässt sich dann sehr gut, besonders mit heissem etwas angesäuertem Wasser auswaschen, ohne dass er sich auf dem Filter oxydirte oder das Filtrat einen Molybdängehalt zeigte; die Farbe des so gefällten Schwefelmolybdäns ist fast rein schwarz; hatte man nicht genug Schwefelammonium angewandt, mehr braun. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde eine geringe Menge der Krystalle mit Aetzkalilauge gekocht u. s. f., das gebildete Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen und theils durch vorsichtiges Abdampfen und Trocknen als Salmiak gewogen, theils mit Hülfe von Platinchlorid aus dem Platinsalmiak berechnet. Zur Bestimmung des Wassers bestimmte ich Ammoniak und Wasser als Glühverlust und zog hiervon das schon gefundene Ammoniak ab. Indess war es nicht möglich, ein gutes Resultat durch Glühen der Krystalle für sich zu erhalten; die rückständige mit Phosphorsäure gemengte Molybdänsäure war zu einem grossen Theil reducirt; die Oxydation der geglühten Masse mit Salpetersäure gelang nur theilweis, nur zum Theil färbte sich die Masse gelb und mit den letzten Spuren der Salpetersäure, die beim Glühen fortgingen, trat auch sofort wieder Reduktion ein. Um diese zu vermeiden, mengte ich die fein geriebenen

*) Dies. Journ. LIV, S. 267.

Krystalle mit fein geriebener durch heftiges Glühen von Kohlensäure befreiter Bleiglätte auf's Innigste und es gelang mir so eine Reduktion beim Glühen zu vermeiden. Eine direkte Bestimmung der Molybdänsäure ward nicht versucht; sie ward durch Differenz bestimmt; zwar häufen sich so in dieser Bestimmung die Beobachtungsfehler der Glühverlustbestimmung und der Phosphorsäurebestimmung, indess ist hier eines Theils bei dem bedeutenden Gehalt an Molybdänsäure ein Fehler weniger von Bedeutung, andererseits stehen für eine direkte Molybdänsäurebestimmung, selbst nach G. Rose's Methode, die Schwierigkeiten mit der Genauigkeit in keinem Verhältniss. Auf diesem Wege erhielt ich folgende Resultate:

0,629 Grm. gaben 0,1235 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,078 Grm. Phosphorsäure = 12,60 p. C.

0,409 Grm. gaben 0,080 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0514 Grm. Phosphorsäure = 12,57 p. C.*)

Im Mittel 12,58 p. C. Phosphorsäure.

0,448 Grm. gaben 0,1235 Salmiak = 0,060 Grm. Ammoniumoxyd = 13,39 p. C.

0,770 Grm. gaben 0,213 Grm. Salmiak = 0,1036 Grm. Ammoniumoxyd = 13,45 p. C.

0,623 Grm. gaben 0,323 Platin, entsprechend 0,0852 Ammoniumoxyd = 13,67 p. C.

Im Mittel 13,50 p. C. Ammoniumoxyd.

0,2775 Grm. verloren durch Glühen m. Bleioxyd 0,068 = 24,50 p. C.
0,637 " " " " " " 0,156 = 24,49 "
0,673 " " " " " " 0,1675 = 24,87 "
0,396 " " " " " " 0,100 = 25,25 "

Im Mittel also 24,78 p. C. Ammoniumoxyd + Wasser.

Demnach ergiebt sich die Menge des Wassers = (24,78 — 13,50) p. C. = 11,28 p. C.,

die der Molybdänsäure = 100 — (24,78 + 12,58) = 62,64 p. C.

---

*) Den Berechnungen der Phosphorsäure liegt die Atomgewichtszahl gnesia von Scheerer und Marchand zu Grunde.

100 Theile enthalten demnach:

62,64 Molybdänsäure,
12,58 Phosphorsäure,
13,50 Ammoniumoxyd,
11,28 Wasser.

Dies entspricht der Zusammensetzung von

5 Aequiv. Molybdänsäure,
1 „ Phosphorsäure,
3 „ Ammoniumoxyd,
7 „ Wasser,

elche in 100 Theilen

62,10 Molybdänsäure,
13,83 Ammoniumoxyd,
12,79 Phosphorsäure,
11,18 Wasser

fordert.

Nach Svanberg und Struve ist das krystallisirte molybinsaure Ammoniak nach der Formel $2NH_4O, 5MoO_3 + 5HO$ isammengesetzt; das doppeltphosphorsaure Ammoniumoxyd hat ie Zusammensetzung $NH_4O, PO_5 + 2HO$. Beide Formeln zu inander addirt geben die Zusammensetzung unseres Salzes, essen Formel wir daher

$$(2NH_4O, 5MoO_3 + 5HO) + (NH_4O, PO_5 + 2HO)$$

chreiben können.

Dasselbe Salz erhielt ich auch auf einfachere, als die oben igegebene Darstellungsweise, indem ich krystallisirtes molybinsaures Ammoniak und einen kleinen Theil krystallisirtes phosiorsaures Ammoniak in heissem Wasser gelöst der Verdunstung im Krystallisiren überliess; es krystallisirte dann stets zuerst is oben beschriebene Doppelsalz in seiner charakteristischen orm heraus; erschienen nachher Krystalle von molybdänsaurem mmoniak, so wurden sie wieder gelöst und wieder phosphoriures Ammoniak hinzugefügt u. s. f.

Ausser diesem Ammoniumoxyddoppelsalz erhielt ich auch n Kalidoppelsalz; als ich eine salzsaure Lösung von Molybdänure nach Zusatz von Phosphorsäure in kleiner Menge zur rupsconsistenz eingedampft mit Kali sättigte, gestand die ganze üssigkeit zu einem Magma von borsäureähnlichen Krystalluppen, die durch Abpressen gereinigt und umkrystallisirt

grosse deutliche messbare Krystalle lieferten; die Krystalle sind farblos, glasglänzend, verändern sich nicht an der Luft; sie scheinen dem monoklinoëdrischen System anzugehören; die vorwaltende Form ist das Klinopinakoid und das vertikale Prisma, sowie die beiden Hemipyramiden, die Krystalle sind tafelförmig oder säulenförmig; Messung und genauere Beschreibung denke ich später zu geben. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer; ein Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure giebt einen gelben Niederschlag in derselben, eben so nehmen die Krystalle, mit Säure übergossen, eine gelbe Färbung an; beim Erhitzen schmelzen sie leicht unter Wasserabgabe zu einem heiss gelblichen, kalt farblosen Glas, das beim Erkalten rissig wird. Die Menge der Bestandtheile in den Krystallen bestimmte ich auf folgende Weise: Nachdem ich das Wasser durch Glühen bestimmt hatte, befreite ich den Glührückstand auf die gewöhnliche Weise mit Schwefelammonium vom Molybdän, bestimmte die Phosphorsäure in dem Filtrat, indem ich eine gewogene Menge Eisenoxyd in Salzsäure und Salpetersäure gelöst zusetzte und das Eisenoxyd mit der Phosphorsäure durch Ammoniak fällte, und bestimmte in der vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit das Kali als neutrales schwefelsaures Salz.

1,0565 Grm. verloren durch Glühen 0,1525 Grm. Wasser = 14,44 p. C.

0,652 Grm. verloren durch Glühen 0,095 Grm. Wasser = 14,56 p. C.

1,0565 Grm. gaben an Eisenoxyd gebunden 0,0765 Grm. Phosphorsäure.

0,347 schwefelsaures Kali = 0,187 Kali = 17,77 p. C.

Dieser Zusammensetzung entspricht am meisten die Zusammensetzung aus:

4	Aequiv.	Kali,
17	„	Wasser,
1	„	Phosphorsäure,
9	„	Molybdänsäure.

Die procentische Zusammensetzung ergiebt sich nämlich dann:

Gefunden.	Berechnet.
17,77 Kali,	17,96 Kali,
14,50 Wasser (im Mittel),	14,58 Wasser,
7,24 Phosphorsäure,	6,88 Phosphorsäure,
60,49 Molybdäns. (Verlust)	60,58 Molybdänsäure.

Svanberg und Struve erwähnen ein dreifach molybdänsaures Kali nach der Formel $\dot{K}\ddot{Mo}_3 + 3\dot{H}$; ziehen wir diese Formel verdreifacht von der gefundenen Zusammensetzung ab, so bleibt $\dot{K}\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}$, d. i. saures phosphorsaures Kali, $+ 6\dot{H}$ übrig. Ich habe nicht bestimmt, wieviel Wasser etwa schon bei niederer Temperatur ausgetrieben wird. Eine Wiederholung der Analyse, sobald ich neues Material dargestellt, ist jedenfalls wünschenswerth; indess liessen der hohe Phosphorsäuregehalt und die selbstständige Krystallform keinen Zweifel daran, dass es ein wirkliches Doppelsalz und keineswegs ein Gemenge ist.

XLVIII.

Ueber die Einwirkung der Wurtz'schen flüchtigen Basen auf Senföl.

Von

Dr. *Hinterberger.*

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. zu Wien Bd. IX, 2. Heft.)

Senföl und Aethylamin.

Aethylamingas wird von Senföl unter bedeutender Erwärmung aufgenommen. Flüssiges Aethylamin fällt unter Zischen in Senföl. Schüttet man Senföl in flüssiges Aethylamin, so ist die Einwirkung so stark, dass das Senföl wieder heraus geschleudert wird. Diesen Vorversuchen nach glaubte ich hoffen zu dürfen, eine dem Thiosinamin ähnliche Verbindung darstellen zu können. Ich leitete Aethylamin so lange in Senföl, bis dieses stark nach Aethylamin roch und vermied hierbei dadurch die zu starke Erhitzung, dass ich das Senföl in Eis stellte. Während

des Durchleitens des Aethylamins wird das Senföl gelb und immer dickflüssiger, so dass es am Ende die Consistenz eines dünnen Syrups hat. Der Geruch des Senföls und sein Geschmack ist nun verschwunden, es riecht jetzt nach Aethylamin und hat einen gewürzhaften und zugleich bitteren Geschmack. Diese syrupdicke Flüssigkeit wurde beim Stehen an der Luft immer mehr rothbraun und schied selbst nach 6 Monaten keine Krystalle ab; sie bildete auch mit Säuren keine krystallisirbaren Salze.

Erhitzt man dieselbe in einer Proberöhre, so entwickeln sich weisse Nebel von stechendem Geruch, die sich zu ölartigen Tropfen verdichten; diese reagiren alkalisch und werden durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Beim stärkeren Erhitzen bleibt eine glänzende Kohle zurück. Ich versuchte nun das Platinsalz darzustellen, das dem Thiosinamin-Platinchlorid entspricht, um auf diesem Wege zur Kenntniss der Zusammensetzung dieser Verbindung zu gelangen.

Ich leitete in die syrupartige Masse trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, löste die dadurch noch dickflüssiger gewordene Masse in starkem Alkohol und setzte dazu eine alkoholische Lösung von Platinchlorid.

Das Gemenge blieb klar, erwärmte sich aber nach einigen Minuten, trübte sich hiebei und schied eine Menge gelber nadelförmiger Krystalle ab. Diese wurden auf ein Filter geworfen und mit Alkohol ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit den Waschflüssigkeiten vereinigt und durch mehrere Monate bei Seite gestellt; es setzten sich daraus grosse, vollkommen ausgebildete Krystalle von hellgelber Farbe ab.

Die Krystalle sind luftbeständig, lösen sich schwer im Wasser und Alkohol und bleiben bei 100° ganz unverandert.

Die Analyse derselben, bezüglich des Platingehaltes ergab Folgendes:

0,932 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen nach anhaltendem Glühen 0,2636 Grm. Platin.

Nach diesem enthalten 100 Theile der Substanz:

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	28,28	28,208

Diesem zu Folge ist die Formel der Verbindung:

$$C_{12}H_{12}N_2S_2 . HCl + PtCl_2 .$$

Diese Verbindung enthält die Basis $C_{12}H_{12}N_2S_2$, die, da sie im Thiosinnamin homolog ist, vielleicht *Thiosinaethylamin* nannt werden kann.

Das Platindoppelsalz würde dann heissen:

Chlorwasserstoffsaures Thiosinäthylamin - Platinchlorid.

Dieses Salz muss bei der Atomgewichtsbestimmung durch ehrere Stunden geglüht werden, sonst ist das zurückbleibende latin immer zu viel; da es hartnäckig den Schwefel zurückhält.

Da es mir trotz vieler Versuche nicht gelang, die Basis hiosinäthylamin für sich krystallinisch darzustellen, so machte h mich an die Darstellung des dem Sinnamin homologen *Sinäthylamins* und erhielt hiebei befriedigerende Resultate.

Zur Darstellung des Sinäthylamins mischt man Thiosinäthylmin mit frisch gefälltem reinen Bleioxydhydrat und erhitzt im Wasserbade, bis eine filtrirte Probe mit Bleioxydhydrat unter Zusatz von Kali nicht mehr schwarz wird. Man kocht nun die rhaltene schwarze Masse zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol us, und verdampft die erhaltene Lösung. Man erhält eine unkelgelbe syrupartige Masse, die nach Monaten fast ganz krysllinisch wird. Trennt man die Mutterlauge durch Auspressen wischen Papier von den Krystallen und löst diese in Aether, so ekommt man die Verbindung rein.

Das Sinäthylamin krystallisirt in dendritenartig angeordneten adeln, schmeckt sehr bitter und löst sich in Alkohol und Aether, cht in Wasser, die Lösungen reagiren alkalisch. Es schmilzt ei 100° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei Berührung it einem kalten Gegenstande, z. B. mit einem Glasstabe rasch n der Berührungsstelle aus krystallinisch erstarrt.

In Chlorwasserstoffsäure löste es sich zum Theile auf, diese ösung wurde verdünnt und mit Platinchlorid versetzt. Es hieden sich rothgelbe Federchen ab, die behufs der Analyse it Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurden.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,2155 Grm. Substanz gaben 0,068 Grm. Pt.

Mithin in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	31,55	31,24

Das *salzsaure Sinäthylplatinchlorid* hat mithin die Formel

$$C_{12}H_{10}N_2, HCl + PtCl_2.$$

Lässt man ein Gemisch der alkoholischen Lösung des Sinäthylamins mit der alkoholischen Lösung von Platinchlorid durch längere Zeit stehen, so erhält man dieselbe Verbindung in warzenförmigen Krystallen.

Die Lösung des Sinäthylamins giebt mit einer wäsrigen Lösung von Einfachchlorquecksilber einen weissen flockigen Niederschlag. Dieser wurde mit Wasser, und dann mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Quecksilberverbindung des Sinäthylamins schmilzt im Wasserbade zu einer gelben harzigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

1,0398 Grm. der Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,52 Grm. Kohlensäure, 0,171 Grm. Wasser und 0,6099 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	13,63	13,95	72	C_{12}
Wasserstoff	1,82	1,93	10	H_{10}
Stickstoff	—	5,44	28	N_2
Chlor	—	20,57	106,2	Cl_3
Quecksilber	58,65	58,11	300	Hg_3

Das Sinäthylamin-Quecksilberchlorid besteht mithin aus 1 Aequiv. Sinäthylamin und 3 Aequiv. Quecksilberchlorid und hat die Formel

$$C_{12}H_{10}N_2 + 3HgCl.$$

Aus Mangel an Rohmaterial zur Bereitung des Aethylamins konnte die Arbeit nicht weiter ausgeführt werden.

Ich habe ferner versucht, die Verbindungen des *Senföls* mit *Methylamin*, *Propylamin* und *Amylamin* darzustellen.

Ich bekam nirgends eine krystallisirte Verbindung, sondern nur braune syrupdicke Flüssigkeiten. Die Platinverbindungen der meisten dieser Senfölammoniaks können aber, soviel mich die bisherigen Versuche lehrten, krystallinisch dargestellt werden.

Die Fortsetzung dieser Arbeit wird mir in kurzem möglich sein, da ich durch meine Schüler grössere Mengen von salzsaurem Aethylamin, Methylamin, Propylamin und Amylamin darstellen lasse.

XLIX.
Ueber einige Doppelsalze des Cyanquecksilbers.

Von
C. Kohl und *A. Swoboda*.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad.)

Das Cyanquecksilber geht mit Chlornatrium und anderen Chlormetallen Doppelverbindungen ein, wie Poggioli*) gezeigt hat; es bildet auch nach Custer**) Doppelsalze mit verschiedenen Jodmetallen. Die Doppelverbindungen, die das Cyanquecksilber mit den Alkaloiden eingeht, sind bis jetzt wenig oder gar nicht untersucht worden. Wir machten es uns daher zur Aufgabe, dergleichen Verbindungen darzustellen, und theilen hiermit die bisher erlangten Resultate mit.

Strychnin-Quecksilbercyanid.

Zur Darstellung dieses Salzes bereitet man sich eine wässerige Lösung von *neutralem salzsauren Strychnin* und ebenfalls eine heisse wässerige Lösung von Cyanquecksilber und mischt die beiden Lösungen, nachdem man sie mit ziemlich viel Wasser verdünnt hat. Es bleibt das Gemisch nur kurze Zeit klar; bald scheiden sich nadelförmige Krystalle ab. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen getrennt, diese selbst auf ein Filter gebracht und behufs der Analyse bei 100° C. getrocknet. Die Krystalle dieser Verbindung sind sehr gut ausgebildet, vollkommen farblos, lösen sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

Die Analyse wurde nach der von Bunsen angegebenen, und von Hinterberger bis ins Detail beschriebenen und etwas verbesserten Methode für die Analyse quecksilberhaltender organischer Substanzen ausgeführt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 302.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 323.

1,0192 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 2,0134 Grm. Kohlensäure, 0,4338 Grm. Wasser und 0,201 Grm. Quecksilber.

Es enthalten mithin 100 Theile:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	53,87	53,18	264	C_{44}
Wasserstoff	4,72	4,63	23	H_{23}
Stickstoff	—	8,45	42	N_3
Sauerstoff	—	6,46	32	O_4
Quecksilber	19,72	20,14	100	Hg
Chlor	—	7,13	35,4	Cl
		100,00	496,4	

Hiermit besteht diese Verbindung aus einem Aequivalente chlorwasserstoffsauren Strychnins und aus 1 Aequivalente Cyanquecksilber, und hat die Formel:

$$C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl + C_2NHg.$$

Berberin - Quecksilbercyanid.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine heisse, wässerige Lösung von salzsaurem Berberin mit einer heissen wässerigen Lösung von Cyanquecksilber versetzt und das klare Gemisch an einem ruhigen Ort stehen lässt. Es scheiden sich beim Erkalten eine Menge gelber, sternförmig gruppirter Krystallnadeln ab, die wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Weingeist zur Genüge damit auf einem Filter ausgewaschen werden können. Dieses Salz ist löslich in heissem Wasser und heissem wässerigen Weingeiste; verändert sich weder an der Luft noch bei 100° C.

0,4067 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,078 Grm. Quecksilber.

Dieses giebt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	50,92	264	C_{14}
Wasserstoff	—	3,66	19	H_{19}
Stickstoff	—	5,40	28	N_2
Sauerstoff	—	13,91	72	O_9
Quecksilber	19,17	19,29	100	Hg
Chlor	—	6,82	35,5	Cl
		100,00	518,5	

Aus dieser Zusammensetzung ergiebt sich die Formel:

$$C_{42}H_{18}NO_{9}, HCl + C_{2}NHg$$

. i. 1 Aequivalent salzsaures Berberin mehr 1 Aequivalent Cyan-uecksilber.

Caffeïn - Quecksilbercyanid.

Setzt man zu einer heissen Auflösung von Caffeïn in 85 p. C. Veingeist eine heisse wässerige Lösung von Cyanquecksilber, so leibt die Flüssigkeit klar, scheidet aber beim Abkühlen eine lenge nadelförmiger farbloser Krystalle ab. Da dieselben in Vasser und Alkohol schwer löslich sind, so konnten sie damit ur Genüge ausgewaschen werden. Sie veränderten sich nicht ei 100° C. und gaben, nachdem sie bei dieser Temperatur ge-:ocknet waren, bei der Analyse folgende Resultate:

0,7181 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit bromsaurem Bleioxyde 0,324 Grm. Quecksilber.

Mithin sind in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	26,91	120	C_{20}
Wasserstoff	—	2,24	10	H_{10}
Stickstoff	—	18,83	84	N_{6}
Sauerstoff	—	7,18	32	O_{4}
Quecksilber	45,11	44,84	200	Hg_{2}
		100,00	446	

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$C_{16}H_{10}N_{4}O_{4} + 2C_{2}NHg.$$

Es gehen mithin 2 Aequivalente CyHg mit 1 Aequivalent affeïn eine Verbindung ein. Das Caffeïnquecksilbercyanid ist uf ähnliche Weise zusammengesetzt, wie das von Nicholson ierst dargestellte Caffeïnquecksilberchlorid, das die Formel hat $_{16}H_{10}N_{4}O_{4} + 2HgCl$.

Aethylamin-Quecksilbercyanid.

Mischt man eine wässerige Lösung von neutralem salzsauren ethylamin mit einer wässerigen Lösung von Quecksilbercyanid d dampft hernach im Wasserbade bis zur Krystallisation ı, so erhält man diese Verbindung in grossen farblosen ystallen.

Es bildet blättchenförmige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist und hat einen unangenehmen metallischen Geschmack. Es ist luftbeständig und erträgt vollkommen gut die Hitze des Wasserbades.

1,077 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,642 Grm. Quecksilber.

Demnach sind in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	14,39	48,0	C_8
Wasserstoff	—	2,39	8,0	H_8
Stickstoff	—	12,59	42,0	N_3
Chlor	—	10,67	35,5	Cl
Quecksilber	59,61	59,96	200,0	Hg_2
		100,00	333,5	

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die Formel:

$$C_4H_7NHCl + 2HgC_2N.$$

d. i. 1 Aequivalent chlorwasserstoffsaures Aethylamin mehr 2 Aequiv. Cyanquecksilber.

Es wurde ferner versucht, die Quecksilbercyanid-Verbindungen von Piperin, Chinin und Solanin darzustellen. Das Piperin-Quecksilbercyanid konnte eben so wie das Chinin-Quecksilbercyanid bisher nicht krystallisirt erhalten werden. Mischt man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Chinin mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilbercyanid, so erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit eine braune harzartige Masse, die selbst nach monatelangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt. Eine rothgelbe harzähnliche Masse, neben reinem Piperin bekommt man, wenn man ein Gemisch von salzsaurem Piperin und Quecksilbercyanid, die beide in alkoholischer Lösung sind, an der Luft stehen lässt. Das Solanin scheint mit Quecksilbercyanid eben so wenig, wie mit andern Salzen eine Verbindung zu einem Doppelsalze einzugehen.

L.

Ueber einige Doppelsalze des Aethylamins und Propylamins.

Von

M. Reckenschuss.

(Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. W. zu Wien.)

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Chlorpalladium.

Dampft man eine wässerige Lösung von chlorwasserstoff-
rem Aethylamin mit einem Ueberschusse einer wässerigen
ösung von Palladiumchlorür im Wasserbade ein, so krystallisirt
eses Doppelsalz heraus, die Krystalle sind schwarz, im durch-
llenden Lichte sehr schön roth, federfahnenartig gruppirt, und
ben eine beträchtliche Grösse. Sie geben ein rothbraunes
ilver und behalten ihren Glanz in der Hitze des Wasserbades
ollkommen bei.

0,2495 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben
,078 Grm. Palladium, mithin sind in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	14,10	24	C_4
Wasserstoff	—	4,70	8	H_8
Stickstoff	—	8,22	14	N
Palladium	31,26	31,26	53,2	Pd
Chlor	—	41,73	71,0	Cl_2
		100,00	170,2	

Die Formel dieser Verbindung ist mithin:

$$C_4H_7N, ClH + PdCl$$

s chlorwasserstoffsaure Propylamin bildet mit Palladiumchlorür
enfalls ein schön krystallisirtes Doppelsalz, das im trocknen
stande nach Häringen riecht, und bei 100° C. schmilzt. Ich
tte zu wenig von diesem Salze, als dass ich eine Atomgewichts-
stimmung hätte machen können.

Propylamin-Alaun.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Propylamin durch
stillation der Häringslake mit Kalilauge dargestellt. Trotzdem,
ss bedeutende Mengen Häringslake in Arbeit genommen

wurden, war die Ausbeute von Propylamin verhältnissmässig gering, weil sich hierbei immer zugleich eine grosse Menge Ammoniak entwickelt. Wenn man daher eine grössere Menge des Destillats mit Chlorwasserstoffsäure destillirt, dann eindampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht, so bleibt das meiste ungelöst, und erweist sich als Chlorammonium. Das zuerst erhaltene chlorwasserstoffsaure Propylamin ist braun. Zersetzt man dieses mit Aetzkalk, leitet das Propylamingas in Wasser, und neutralisirt die erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelsäure und dampft sie zur Trockne ein, so erhält man vollkommen weisses, schwefelsaures Propylamin. Mischt man eine wässerige Lösung dieses Salzes mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurer Thonerde, und lässt das Gemisch durch längere Zeit an der Luft stehen, so scheiden sich grosse, farblose Krystalle aus, die dem gewöhnlichen Alaun, dem Aussehen nach, ähnlich sind.

Die Krystalle des Propylamin-Alauns sind farblos, vollkommen durchsichtig, verbreiten den penetranten Geruch nach Häringen, lösen sich leicht in Wasser und haben einen süsslich zusammenziehenden Geschmack.

Sie schmelzen bei 100° und blähen sich bei einer Temperatur über 120° unter Verlust des Krystallwassers bedeutend auf. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

0,542 Grm. lufttrockner Substanz verloren im Luftbade bei 150° C. — 0,243 Grm. Wasser.

0,2067 Grm. der Substanz gaben 0,195 schwefelsaure Baryterde.

Dieses giebt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	44,83	44,407
Schwefelsäure	32,38	22,89

Es ist demnach die Formel des Propylamin-Alauns:

$$C_6H_9N, SO_3, Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO.$$

Es ist mithin Ammoniak-Alaun, in dem das Ammonium-Oxyd durch Propylamin ersetzt ist.

LI.

Zersetzungsprodukte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hämatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure.

Von

A. C. Leyer und *Köller.*

(A. d. Sitzungsber. d. Wiener Akademie.)

A. *Federn*, *Igelstacheln* und *Haare.*

Diese drei Produkte des Thierlebens werden gewöhnlich unter den Hornsubstanzen abgehandelt, weil sie viele Eigenschaften mit dem Horn und unter einander gemein haben. — Scheerer hat die meisten organischen Analysen der Horngebilde gemacht und von Gorup-Besanez wies zuerst den bedeutenden Kieselerde-Gehalt der Vogelfedern*) nach. Gorup hat gefunden, dass die Vogelfedern im Mittel zwischen 1 und 2 p. C. Kieselerde enthalten; er hat auch hervorgehoben, dass sich dadurch die Vogelfedern wesentlich von den andern Horngebilden unterscheiden; er fand nämlich bei der Analyse der Asche der Igelstacheln, dass diese nur ganz geringe Mengen von Kieselerde enthalten. Das Ochsenhorn wurde in Liebig's Laboratorium von Dr. Hinterberger bezüglich der Zersetzungsprodukte mit verdünnter Schwefelsäure und Kalihydrat untersucht und dabei gefunden, dass Tyrosin und Leucin hierbei als die Produkte der Zersetzung auftreten. Da einiger Unterschied zwischen den einzelnen Horngebilden schon aufgefunden wurde (wie z. B. zwischen Igelstacheln und Federn) und eine Untersuchung der Zersetzungsprodukte der meisten Horngebilde noch nicht bekannt ist, so wurden die obigen Hornsubstanzen in dieser Richtung von uns untersucht.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 46.

Es wurde die Arbeit zuerst mit den Federn begonnen, u
in derselben Weise mit den Igelstacheln und Haaren wiederh

1 Pfund Gänsefedern, welche durch Auswaschen vom an
genden Schmutze und Fette befreit waren, wurden mit 4 Pf
Schwefelsäure, die vorher mit 12 Pfund Wasser verdünnt wor
war, übergossen und in einem geräumigen Glasballon im Sa
bade der Kochhitze überlassen. Nach dreistündigem Einwirk
der heissen, verdünnten Schwefelsäure schwollen die Federn
bekamen ein gallertartiges Aussehen und lösten sich nach län
rem Kochen vollständig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit a
Diese Flüssigkeit wurde nun durch 4 Tage in der Kochhitze
halten, und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit du
frisches ersetzt. Diese Flüssigkeit wurde nun, um die Schwef
säure zu entfernen, mit verdünnter Kalkmilch versetzt, bis
stark alkalisch reagirte, kurze Zeit gekocht und filtrirt.

Beim Neutralisiren mit Kalkmilch und beim nachheri
Kochen entwickelt sich neben Ammoniak ein eigenthümlic
Geruch, der an den Geruch der von Wurtz entdeckten Ba
erinnerte. Um die hierbei entweichenden Gase näher zu un
suchen, wurde das Filtrat vom schwefelsauren Kalk behufs
Destillation in in eine Retorte gebracht, diese luftdicht, mit ei
Liebig'schen *Kühlapparate* in der Weise verbunden, dass
weniger flüchtigen Produkte wieder in die Retorte zurückflie
konnten, und ein Gefäss, das mit verdünnter Chlorwassers
säure zum Theil erfüllt war, vorgelegt. Das Destillat wurde
Wasserbade verdampft, vollkommen getrocknet und dann
absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung w
wieder verdampft und das Ausziehen des Rückstandes mit A
hol wiederholt. Die so erhaltene Salzmasse wurde nach ku
Zeit an der Luft feucht, löste sich leicht in Wasser und
mit Platinchlorid im Wasserbade eingedampft, dunkelgelb gefä
Krystalle, die sich zum Theil in heissem Wasser lösten.
wurde zu wiederholten Malen der Gehalt derselben an Pl
bestimmt und dabei 43 bis nahe 44 p. C. Platin gefunden.
ergaben mithin diese Analysen, dass das dabei entweichende
vorzüglich Ammoniak ist, lassen aber auch in Frage gestellt,
nicht noch andere Basen, die dem Ammoniak homolog s
hierbei entweichen. Seitdem Wertheim aus der Häringsl
Propylamin dargestellt hat, ist man sogar im Interesse der V

inschaft verpflichtet, jedes Gas, das wie Ammoniak riecht, näher
i untersuchen. Bei der Fäulniss einiger albuminartiger Stoffe
hielt Bopp dieselben Produkte wie bei der Behandlung der-
lben mit Schwefelsäure; tritt nun bei der Fäulniss der Häringe
n Glied der Wurtz'schen Reihe auf, warum sollten nicht
nliche Ammoniaks sich auch bei der Zersetzung der albumin-
tigen Stoffe mittelst Schwefelsäure bilden?

Nachdem die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die
lüssigkeit zur Ausfällung des überschüssigen Kalkes mit Schwe-
lsäure versetzt und zu dem Filtrate von dem hierbei entstandenen
iederschlage so lange essigsaures Bleioxyd gegeben, als noch ein
iederschlag entstand. (Die Neutralisation der den überflüssigen
alk enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure geschah mit der
össten Sorgfalt, dessen ungeachtet brachte das jetzt zugesetzte
sigsaure Bleioxyd einen voluminösen Niederschlag hervor. Es
ıthielt dieser Niederschlag ausser schwefelsaurem Bleioxyd noch
ıdere organische Substanzen, deren Untersuchung noch im
ange ist.) Die Flüssigkeit wurde nun mit dem Bleinieder-
hlage kurze Zeit gekocht, filtrirt und durch das Filtrat zur
ntfernung des überschüssigen Bleioxydes Schwefelwasserstoffgas
leitet. Das Filtrat vom Schwefelblei gab beim Eindampfen
nd nachherigen längeren Stehen concentrisch gruppirte Krystall-
deln, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser voll-
ommen weiss erhalten wurden. Sowohl die äusseren Eigen-
haften als auch die Analyse dieser Krystalle zeigen, dass sie
yrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ sind.

0,352 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst
hromsauren Bleioxydes 0,7637 Grm. Kohlensäure und 0,194
rm. Wasser, mithin sind in 100 Theilen enthalten:

	Gefund.	Berechn.		
Kohlenstoff	59,14	59,67	108	C_{18}
Wasserstoff	6,12	6,08	11	H_{11}
Stickstoff	—	7,73	14	N_1
Sauerstoff	—	26,52	48	O_6
		100,00	181	$C_{18}H_{11}NO_6$

In der Mutterlauge von dem Tyrosin waren noch anorga-
sche Salze und Leucin enthalten. Um das Letztere darzu-
ellen, wurde folgende Methode als die einfachste und am
hnellsten zum Ziele führende erkannt:

Es wird die Mutterlauge von den Tyrosinkrystallen mit v starkem Alkohol versetzt, wodurch alle anorganischen Salze g fällt werden und das Filtrat abgedampft; es krystallisirt hier das Leucin in Menge heraus und kann durch einmaliges U krystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden. stellte perlmutterglänzende Blättchen dar, die bei der Berühr mit einem trockenen Glasstabe nach vielen Richtungen verstä ten. sich sublimiren liessen und beim Verbrennen den Ger nach gebratenen Vögeln verbreiteten. Die Krystalle lösten s leicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien und gaben der Analyse folgende Resultate:

0,2526 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mitt chromsauren Bleioxydes 0,5114 Grm. Kohlensäure und 0,2 Grm. Wasser. In 100 Theilen sind demnach enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	55,18	54,96	72	C_{12}
Wasserstoff	10,05	9,92	13	H_{13}
Stickstoff	—	10,68	14	N
Sauerstoff	—	24,44	32	O_4
		100,00	131	$C_{12}H_{13}NO_4$

Schliesslich wollen wir noch eines Versuches erwähnen, (wir bezüglich der Löslichkeit der Federn in Wasser von höhe Temperatur als 100° C. machten. Wir füllten eine 5 Z lange Glasröhre mit Federfahnen und Wasser so weit an, d nur noch ein Zoll freier Raum blieb, schmolzen diese zu u legten sie in ein Oelbad. Dieses wurde bei 200° C. du mehrere Stunden erhalten und nach dieser Zeit das Rohr a demselben genommen. Es waren die Federfahnen spurlos v schwunden. Die Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt, zei den Geruch nach verbrannten Federn und hatte einen flockig Niederschlag abgesetzt.

Auf dieselbe Weise wie die Federn wurden die *Igelstache* die *Menschenhaare* und die *Flügeldecken* der Maikäfer mit v dünnter Schwefelsäure behandelt und hierbei ebenfalls neb Leucin Tyrosin erhalten.

B. Globulin und Haematin.

Ein halber Eimer Ochsenblut wurde der freiwilligen Geri überlassen, das hierbei abgeschiedene Serum abgegoss

l der Blutkuchen zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser
vaschen. Der Blutkuchen wurde nun in Portionen in leinene
cher gebunden und unter Wasser ausgepresst. Die erhaltene
he Flüssigkeit wurde ferner mehrmals durch feine Tücher
:irt, um die kleineren Flocken von Fibrin zu entfernen, und
n durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure coagulirt.
s erhaltene Coagulum konnte, dem vorher angegebenen Ver-
iren gemäss, nur kleine Mengen von Eiweiss und Faserstoff
thalten und musste der Hauptmasse nach das sein, was man
wöhnlich mit dem Namen Blutkörperchen bezeichnet. Die
utkörperchen wurden mit Schwefelsäure haltendem Weingeist
sgezogen; hierbei blieb das Globulin ungelöst, während sich
s Hämatin löste. Die alkoholische Lösung wurde nach der Neu-
ilisation mit Ammoniak zur Trockniss verdampft, und das
hwefelsaure Ammoniak durch Waschen des Rückstandes mit
asser vom Hämatin, das in Wasser unlöslich ist, getrennt.

Sowohl das Globulin als das Hämatin lieferten bei Behand-
ng mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Tyrosin
ıd Leucin. Beim Verarbeiten einer grösseren Menge von Glo-
ilin wurde folgende Methode angewendet und als praktisch und
hnell zum Ziele führend gefunden:

Es wurde 1 Pfund Globulin mit 4 Pfund Schwefelsäure und
! Pfund Wasser durch 40 Stunden gekocht, die erhaltene braune
lsung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und
eder erhitzt. Das Filtrat von dem hierbei entstandenen Nie-
rschlage wurde mit Schwefelsäure versetzt, bis es nur noch
hwach *alkalisch* reagirte, darnach filtrirt und das Filtrat ein-
dampft. Es krystallisirt hierbei das Tyrosin in Massen heraus
d aus der Mutterlauge von dem Tyrosin lässt sich das Leucin
enfalls in grosser Menge nach dem schon oben angedeuteten
rfahren gewinnen. Das freie Alkali schadet mithin der Krystal-
ation nicht so sehr, als die freie Säure, die man in Form von
hwefel- oder Essigsäure bei jeder andern Bereitungsart in die
lssigkeit hinein bekommt. Ferner vermeidet man bei dieser
reitungsart das Fällen der freien Schwefelsäure durch essig-
ıres Bleioxyd, das immer eine bedeutende Menge Tyrosin und
ucin mit niederschlägt. Abgesehen von der Einfachheit dieser
thode, bietet sie noch den Vortheil, dass man nicht so oft zu
riren braucht, denn jeder Niederschlag, sei er schwefelsaurer

Kalk oder schwefelsaures Bleioxyd oder Schwefelblei, schlie einen Theil der krystallisirbaren Substanz ein, der dann natü lich ein Verlust ist, indem er sich schwer vom besagten Nied schlage trennen lässt.

Mag man nun annehmen, es enthalten die Blutkörperch als Hauptbestandtheile Fibrin und mit dem Blutfarbstoff verbu denes Albumin oder es bestehen dieselben aus dem sogenannt Globulin und Hämatin; die Thatsache ist durch diese Arbeit b kräftigt, dass die Blutkörperchen albuminartige Substanzen e halten, die dem Fibrin, Casein, Albumin und der Hornsubsta ähnlich sind, denn die Blutkörperchen liefern beim Kochen r verdünnter Schwefelsäure dieselben Zersetzungsprodukte, wie in dieser Richtung bereits untersuchten Albuminkörper.

Den bisherigen Forschungen gemäss geben mithin Album Fibrin, Casein, Horn, Federn, Haare, die Blutkörperchen u die Flügeldecken der Maikäfer bei der Behandlung mit verdünnt Schwefelsäure Tyrosin und Leucin als Zersetzungsprodukte.

LII.

Ueber die Camphomethylsäure.

Von

A. Loir.

(*Compt. rend. XXXV*, 328.)

Zur Darstellung der Camphomethylsäure, deren Existenz m noch nicht kannte, bediente ich mich des von Malaguti für d Bereitung der Camphoäthylsäure angegebenen Verfahrens, wob nur der Alkohol durch Methylalkohol ersetzt wurde. Diese Säu erscheint bald in Gestalt von mehrere Centimeter langen N deln, die strahlenartig von einem Mittelpunkte ausgehen, bald kleinen hexagonalen oder vierseitigen Tafeln. Durch langsam Verdampfen der ätherischen Lösung derselben erhält man sie graden Prismen mit rhombischer Basis; die Seitenflächen, welc den spitzen Winkel bilden, sind regelmässig abgestumpft; d

nten der Pyramide sind gleichfalls durch Facetten abgestumpft. ; vierseitigen Tafeln, welche sich beim raschen Verdampfen r ätherischen Lösung bilden, sind eine hemiëdrische Modiation dieser Form.

Die in Alkohol, Aether, Chloroform gelöste Camphomethylıre wirkt auf das polarisirte Licht ein; die Polarisationsebene rd nach rechts abgelenkt. Das Molekülar-Rotationsvermögen r in Alkohol von 95 p. C. gelösten Säure ist für die gelben rahlen 51,4° bei 100 Millim. Dicke.

Diese Säure zeigt eine Beziehung zwischen dem Rotationsrmögen und der nicht deckbaren Hemiëdrie, welche sich den n Pasteur aufgefundenen Beispielen anschliesst. Die Camıomethylsäure krystallisirt sehr leicht aus ihren Lösungen in kohol, Aether und Chloroform; in Wasser ist sie wenig löslich; e alkoholische Lösung röthet Lakmus stark. Sie schmilzt bei °. Bei höherer Temperatur giebt sie wasserfreie Campherure, eine klebrige Flüssigkeit und einen schwachen Rückstand n Kohle.

Erhitzt man trockne Krystalle der Säure mit Kalilauge, so ıdet man, dass die in einer Kältemischung aufgefangenen Deslationsprodukte die Eigenschaften (Geruch, Entzündlichkeit etc.) s Holzgeistes besitzen; in der Retorte bleibt camphersaures ali. —

Die Krystalle verlieren unter eine Glocke über Schwefelsäure stellt nichts an Gewicht.

Die Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Berechnet ($C_{22}H_{18}O_8$).
C	= 61,37	61,60
H	= 8,48	8,41
O	= 30,15	29,99
	100,00	100,00

LIII.
Ueber die Umwandlungsprodukte der Weinsäure in der Wärme.

Von

Aug. Laurent.

(*Compt. rend. XXXV, 742.*)

Braconnot fand, dass sich die Weinsäure in der Hitze in eine neue Säure umwandele, die er *Tartrelsäure* oder *Isotardridinsäure* nannte.

Nach Fremy verliert die Weinsäure bei ungefähr 200° allmählich 2 At. Wasser oder 12 p. C. ihres Gewichtes, indem sie sich in wasserfreie Säure umwandelt; dieser Wasserverlust zeigte aber drei intermediäre Phasen, welche eben so viele verschiedene Säuren geben würden.

In der ersten Phase sollte sie verlieren $^1/_2$ At. Wasser und die *Tartralsäure* geben, in der zweiten 1 At. Wasser verlieren und die *Tartrelsäure* geben; in der dritten 2 At. verlieren und die *wasserfreie Weinsäure* geben.

Die Resultate Fremy's schienen mit den allgemeinen Erfahrungen in der Chemie nicht übereinzustimmen; Gerhardt und ich prüften daher diesen Gegenstand und erlangten folgende Resultate:

In der ersten Periode verändert sich die Weinsäure ohne Verminderung ihres Gewichtes

1) in Metaweinsäure, deren Salze krystallisirbar sind:
2) in Isoweinsäure, welche nicht krystallisirbare Salze und ein sehr lösliches Kalksalz giebt;

in der zweiten Periode, nachdem sie 12 p. C. Wasser verloren hat, giebt sie

3) die Tartralsäure oder Isotardridinsäure von Braconnot;
4) wasserfreie Weinsäure (*tartride*).

Wir haben auch nachgewiesen, dass sich eine Säure bildet, welche die Eigenschaften der Tartralsäure Fremy's besitzt; da wir aber fanden, dass dieselbe ein Gemenge sei und bei der

ıalyse veränderliche Resultate lieferte, liessen wir sie ferner ıbeachtet.

Fremy hat die Genauigkeit aller unsrer Beobachtungen in weifel gestellt und dagegen die seiner ersten Resultate behauptet. af meine Veranlassung wurde derselbe Versuch von einem einer Freunde, Hautefeuille, wiederholt, dessen Ergebnisse e Richtigkeit unsrer Angaben bestätigen.

Fremy analysirte, wie aus seiner ersten Abhandlung herırgeht, die Rückstände, welche beim Schmelzen der Weinsäure ıch Verlust von $^1/_2$, 1 und 2 At. Wasser entstanden waren, ıd fand deren Zusammensetzung der der Weinsäure weniger ı, 1 und 2 At. Wasser entsprechend. Nach unsern Untersuıungen sind diese Rückstände nur Gemenge. Ferner haben ir durch einen leicht zu wiederholenden Versuch gezeigt, dass ch die Weinsäure durch einfache Schmelzung in Metaweinsäure nwandelt, ohne etwas an Gewicht zu verlieren oder wenigstens ur unmerkliche Mengen Wasser; auf ähnliche Weise verwandelt ch die lösliche Tartralsäure in wasserfreie und unlösliche Weinıure.

Wir beobachteten zuerst, dass das Wasser, welches sich ıtwickelt, sauer ist, und haben dies an drei verschiedenen tellen unsrer Abhandlung bemerkt; die erste Abhandlung Fremy's rwähnt davon gar nichts. Nehmen wir an, dass dieses Wasser icht nur sauer, sondern sehr stark sauer ist, so resultirt daraus, ıss die Tartrelsäure, welche nach uns nur 2 oder 3 Tausendtel 'asser verlor, um sich in wasserfreie Säure umzuwandeln, viel ɜniger davon verliert, und selbst gar keins, wenn wir die Hyıthese annehmen, welche Fremy als die für seine Ansicht ınstige betrachtet, wenn man annimmt, dass es nicht Wasser, ındern eine reine Säure ist, was sich entwickelt.

Die Umwandlung der Tartrelsäure in wasserfreie Weinsäure ıne merklichen Wasserverlust beweist uns, dass diese beiden ıuren isomer sind und sich nicht durch 1 At. Wasser von einıder unterscheiden.

Wir haben bewiesen, dass die Weinsäure, indem sie weniger ı $^2/_{100}$ Wasser verliert (um sich in *Tartralsäure* umzuwandeln, isste sie $^3/_{100}$ verlieren), einen Rückstand giebt, welcher eine hr grosse Menge Metaweinsäure und *Tartrelsäure* enthält.

Nach Fremy's Theorie würde sich diese nicht bilden und der Rückstand nur fast reine Tartralsäure sein.

Biot hat sich durch optische Versuche überzeugt, dass die Menge der zerstörten Weinsäure (welche zur Bildung der flüchtigen Säure dient) so gering ist, selbst wenn man den Wasserverlust so weit als möglich treibt, dass man sie mehr vermuthen als materiell nachweisen kann.*)

Fremy versuchte noch eine andre Erklärung; er nimmt an, dass die Weinsäure, wenn sie sich ohne Gewichtsveränderung umwandelt, dies die Säure nicht hindern kann, sich zu entwässern; denn, sagt er, man sieht nicht selten Körper selbst mitten im Wasser sich entwässern.

Dass Borax sich in Wasser von 70 oder 80° entwässert, dass das Totalgewicht des Borax, Wassers und Gefässes, in welchem der Versuch angestellt wird, dasselbe bleibt, ist sehr leicht einzusehen. Aber bei der Weinsäure sind die Umstände ganz anders; Wir erhitzen sie nicht *unter* dem Kochpunkt des Wassers, sondern 70 oder 80° über demselben, nicht im Wasser, sondern für sich, oder indem wir einige Hundertel Wasser zusetzen, um die Schmelzung zu erleichtern. Wir finden, dass die Säure verändert worden und das Gewicht das nämliche geblieben ist, denn wenn wir einige Hundertel Wasser zusetzen, verlängern wir nur die Schmelzung bis zur Verflüchtigung des Wassers. Gleichwohl glaubt Fremy, dass die Weinsäure bei 180° sich entwässere und das gebildete Wasser dabei zurückbleibe.

Wir zeigten, dass die Tartralsäure, ebenso das Kalksalz derselben nur Gemenge seien. Fremy erkennt dies selbst an. Er sagt: *Es ist mir unmöglich, mit Gerhardt und Laurent anzunehmen, dass man ein reines tartralsaures Kalksalz darstellen könne, indem man Alkohol in eine Flüssigkeit giesst, welche vier oder fünf verschiedene Substanzen enthält, das klebrige Salz, welches sich niederschlägt, muss nothwendig eine gewisse Menge der in der Lösung befindlichen fremden Körper zurückhalten; ich glaube daher, dass diese Chemiker oft unreine Salze analysirt haben.*

Fremy fällt hier in einen starken Widerspruch. In seiner ersten und zweiten Abhandlung bestätigt er, dass die Weinsäure

*) *Ann. de phys. et Chim. XXIX*, 350 u. 351.

unter dem Einfluss der Wärme nur Tartralsäure und Tartrelsäure giebt; ferner, wenn man ein Gemenge dieser drei Säuren mit Kreide behandelt, sich unlöslicher weinsaurer und tartrelsaurer Kalk bilden muss und löslicher tartralsaurer Kalk. Wie dann, wenn man Alkohol in die Lösung giesst, könnte man darin etwas anderes fällen, als vollkommen reinen tartralsauren Kalk? Ich habe Hautefeuille empfohlen, Schritt für Schritt dem Verfahren von Fremy zu folgen. Die Fällung des Kalksalzes wurde unterbrochen, die drei Niederschläge wurden bei 120° langsam getrocknet und gaben 19,4, 19,3 und 19,5 Kalk. Fremy hat 23,8 und 23,6 Kalk erhalten. Hautefeuille hat, ebenso wie wir erkannt, dass dieser reine tartralsaure Kalk ungefähr *50 p. C.* einer fremden Substanz enthält.

LIV.

Ueber das Sinapin.

Von

C. v. Babo und *M. Hirschbrunn.*

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 10.)

Um die unter dem Namen Sinapin bekannte Substanz zu gewinnen, verfährt man am besten auf folgende Art: 25 Pfund gelbes (Dijoner) Senfmehl werden durch Pressen vom fetten Oel möglichst befreit. Den Rückstand zieht man zuerst mit 85 procentigem kalten, dann heissem Alkohol aus und destillirt von den vereinigten Extracten im Kochsalzbade ungefähr $^3/_4$ des Alkohols ab, bis sich beim Erkalten ungefähr zwei gleiche Schichten der Flüssigkeit von einander sondern. Die obere Schicht ist Oel, die untere enthält das Sinapin gelöst und erstarrt bisweilen nach dem Erkalten zu einem gelbbraunen Krystallbrei; meistens stellt sie aber eine syrupsdicke Lösung dar, welche erst bei weiterem vorsichtigen Verdampfen das Sinapin absetzt. Es kommt dabei aber sehr auf die richtige Concentration an; denn war der Alkohol nicht hinreichend entfernt, so bleibt viel Sinapin im alkoholhaltigen Oel gelöst, entfernt man aber zu viel Alko-

hol, so zersetzt sich etwas Sinapin und das übrige davon wird durch die Zersetzungsproducte am Krystallisiren gehindert.

Das ausgeschiedene Sinapin wird am zweckmässigsten auf ein Leinwandfilter geworfen oder in einer Centrifugalmaschine von der Mutterlauge befreit, mit Weingeist befeuchtet, welcher die braunfärbende Verbindung fast ganz aufnimmt und dann zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst. Es ist so dargestellt eine klebrige gelbe Masse, welche aus heissem 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt, dann in Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt, in schwach gelblichen büschelförmigen Nadeln sich ausscheidet.

Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine nicht unbedeutende Menge Sinapin gewinnen, wenn man dieselbe mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium versetzt. Dampft man sie aber ohne diesen Zusatz weiter ein, so zersetzt sich das Sinapin unter Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff.

Das reine Sinapin ist eine farblose oder ganz schwach gelbliche voluminöse Krystallmasse, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether, schmelzbar bei 130°, unkrystallinisch erstarrend. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Braunfärbung und Ausstossen übelriechender Dämpfe, die weder nach Schwefelkohlenstoff, noch nach Schwefelwasserstoff oder Schwefelblausäure riechen. Es entwickeln sich auch Dämpfe eines Alkaloids (vielleicht Methylamin), dann mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure brennbare Gase und brenzliche Oele; eine glänzende Kohle bleibt zurück. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Atome.	berech.
C	56,01	55,16	55,09	—	—	—	—	—	34	55,29
H	6,88	6,88	6,75	—	—	—	—	—	25	6,77
N	—	—	—	—	—	6,91	7,93	7,80	2	7,58
S	—	—	—	8,81	9,13	—	—	—	2	8,67
O	—	—	—	—	—	—	—	—	10	21,69

Das Verhalten dieser Verbindung gegen andere Körper, namentlich gegen Alkalien, giebt Aufschluss über ihre Natur. In concentrirter Schwefel- und Salzsäure löst sie sich unter Entwickelung von Schwefelblausäure, mit Salpetersäure färbt sie sich sogleich dunkelroth, beim Erhitzen gelb, in der Lösung fin-

sich dann Schwefelsäure. Kali, Natron, Kalk- und Baryt-
ser lösen sie unter intensiv gelber Färbung, welche auch
ch die kohlensauren Alkalien und Erden, durch basisch-essig-
res und reines Bleioxyd, so wie durch Alkaloide (z. B. durch
acksrauch) hervorgebracht wird. Wird die alkalische Lösung
ocht, so entfärbt sich die Flüssigkeit und liefert bei Zusatz
Salzsäure einen Niederschlag, der die Eigenschaften einer
wachen Säure besitzt, aus kochendem Weingeist krystallisirt
alten wird, sich aber an der Luft rothbraun färbt und zer-
it. Die Verbindungen mit Metalloxyden, unter denen die mit
alien leicht löslich und krystallisirbar sind, zersetzen sich
mit Ausnahme des Barytsalzes sehr leicht. Man stellt das
tere am einfachsten dar durch Kochen der Säure oder des
apins mit Barytwasser unter Abschluss der Luft und Auswa-
en mit kohlensäurefreiem Wasser. Es ist schwer löslich und
teht aus

	1.	2.	3.	4.	berechnet.
C_{22}	36,37	36,54	—	—	36,80
H_{10}	3,06	2,74	—	—	2,78
O_8	—	—	—	—	17,82
$\dot{B}a_2$	—	—	42,09	42,97	42,60

Ob die darin enthaltene Säure, die *Sinapinsäure*, zweibasig
oder nicht, muss vorläufig dahin gestellt bleiben. Die Lö-
ig derselben in Kali oder Natron wird an der Luft roth, grün
l zuletzt braun, das Ammoniaksalz rothbraun; sie giebt mit
enchlorid rosenrothen, bisweilen purpurrothen Niederschlag
ter Bildung von Eisenoxydulsalz, mit Quecksilber- und Silber-
zen farblose Niederschläge, die sich schnell zu Metall redu-
en, mit Goldchlorid sogleich Goldniederschlag. Die Säure
ımilzt bei 150—200° und erstarrt krystallinisch, zersetzt sich
. höherer Temperatur in ein farbloses überdestillirendes Oel
d einen braunen Rückstand, der sich nach einigen Stunden
ensiv roth färbt und mit Ammoniakgas in Berührung, wie das
l, eine krystallinische gelbliche Verbindung liefert. Salpeter-
ıre löst die Sinapinsäure mit intensiv rother Farbe, indem
h Oxalsäure und ein Nitrokörper zu bilden scheinen. Chlor-
sser färbt sie rosen-, dann purpurroth, ohne sie zu lösen.
ıse Reactionen und die Zusammensetzung der Säure stimmen

mit denen der Erythrinsäure (Schunk) überein, aber nicht ihr Verhalten bei der trocknen Destillation und gegen Baryterde.

Die Säure, bei 110° getrocknet, lieferte, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	berechnet.
C_{22}	58,67	58,92	58,93
H_{12}	4,87	5,67	5,35
O_{10}	—	—	35,72

Das sogenannte Sinapin gab also bei den bisher erwähnten Versuchen als Zersetzungsprodukte Schwefelcyanwasserstoff und Sinapinsäure. Zieht man von der Formel desselben die Elemente von 1 At. Schwefelcyan und 1 At. Sinapinsäure ab, so bleibt $C_{10}H_{13}N$ übrig, welche Formel auf ein Alkaloid hindeutet. Um dieses zu erhalten, wurde reines Sinapin mit Barytwasser so lange erhitzt, bis sich keine sinapinsaure Baryterde mehr ausschied, das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat durch Eisen- und Kupfervitriol vom Schwefelcyan befreit und nachdem aus der filtrirten Flüssigkeit die Oxyde des Eisens und Kupfers durch Barytwasser abgeschieden waren, die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt. Nach Entfernung des kohlensauren Baryts lieferte die verdampfte Lösung das kohlensaure Salz des gesuchten Alkaloids als zerfliessliche Krystallmasse. Das Alkaloid soll einstweilen *Sinkalin* heissen. Am reinsten erhält man es aus der salzsauren Verbindung durch Digestion mit Silberoxyd. Im luftleeren Raum verdunstet stellt es eine farblose Krystallmasse dar, welche unter Erwärmung Wasser und Kohlensäure anzieht und dann zerfliesst. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und verbreitet beim Erhitzen den Geruch des Methylamins. Es fällt wie Kali alle Metalloxyde, selbst $\dot{B}a$, $\dot{C}a$ und $\dot{H}g$, löst Thonerde und Chromoxyd, Schwefel unter Bildung von Schwefelsinkalin und schwefelsaurem Salz. Seine Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Kohlensäure sind äusserst zerfliesslich. Das salzsaure Sinkalin liefert mit Platinchlorid prachtvoll orangefarbene Prismen, die bei 100° getrocknet aus

	1.	2.	3.	berechnet.
C_{10}	19,73	19,58		19,34
H_{15}	5,16	5,10		4,83
N				4,73
O_2				4,96
Cl_3				34,33
Pt			31,36	31,81

$_5NO_2Cl + PtCl_2$ besteht. Lufttrocken enthält das Salz noch me Wasser. Das Goldchloriddoppelsalz lieferte die Zuensetzung $C_{10}H_{15}NO_2Cl + AuCl_3$. Das Sinkalin besteht ich aus $C_{10}H_{15}NO_2$.

Sowohl aus den bisher angeführten Thatsachen, als auch em Verhalten einer Sinapinlösung gegen Schwefelsäure ersich der Schluss, dass das Sinapin eine Verbindung von felcyan mit den Elementen $C_{32}H_{25}NO_{10}$ sei, welche man rum als aus Sinkalin und Sinapinsäure zusammengesetzt hten kann, weil sie durch Baryterde in diese Verbindungen len ($C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10}$ und $3\dot{B}a = BaC_2NS_2, C_{10}H_{15}NO_3$ und $_0O_8 + 2\dot{B}a$). Aus dem Verhalten zur Schwefelsäure aber es noch einleuchtender, dass das Sinapin eine Schwefelerbindung sei. Versetzt man nämlich eine heisse concenrte Lösung desselben in 90procentigem Alkohol mit etwas ntirter Schwefelsäure, so scheidet sich in rectangulären hen eine Verbindung aus, die mehrmals aus Wasser und ol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet die Zusammenng $C_{32}H_{26}NO_{12}\dddot{S}_2$ d. h. $C_{32}H_{25}NO_{11}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ besitzt, wie sich len Resultaten der Analyse ergiebt:

	gefunden.	Atome.	berechn.
C	46,99	32	47,06
H	6,37	26	6,37
N		1	3,43
O		12	23,53
$\dddot{S}$	19,82	2	18,61

Es ist also dieses ein saures Salz der Basis, welche durch cheidung von 1 Atom Schwefelcyanwasserstoff und Aufnahme 1 Atom Wasser aus dem sogenannten Sinapin entsteht: $_{25}N_2S_2O_{10} + \dot{H} - HC_2NS_2 = C_{32}H_{25}NO_{11}$; das Salz scheidet aus, während die Schwefelblausäure gelöst bleibt und sich

durch absoluten Alkohol vollkommen aus dem schwefelsauren Salz wegwaschen lässt. Demnach muss der bisher Sinapin genannte Körper zweckmässiger *Schwefelcyansinapin* genannt werden und die darin mit dem Schwefelcyan verbundene Basis mag den Namen *Sinapin* bekommen. Diese Basis lässt sich aus ihrem sauren schwefelsauren Salz durch Baryt abscheiden, aber nicht in fester Gestalt erhalten, weil sie sich ungemein leicht zersetzt. Ihre Lösung ist intensiv gelb, reagirt alkalisch, fällt Quecksilbersalze gelb, Kupferoxydsalze grün, Silberoxydsalze graubraun, aus Goldchlorid metallisches Gold. Sie wird beim Verdunsten erst grün, dann roth, endlich braun, wie ein sinapinsaures Salz. Auch durch frisch gefälltes Bleioxyd oder Bleiglätte lässt sich die Basis nicht aus dem schwefelsauren Salz abscheiden. Kocht man die Lösung desselben mit Kali oder Baryt im Ueberschuss, so zerfällt das Sinapin sogleich in sinapinsaures Salz und Sinkalin. Die Salze des Sinapins sind beständiger als die Base. Das neutrale schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Salz sind äusserst leicht lösliche Krystallmassen, die mit Schwefelcyankalium erwärmt wieder Schwefelcyansinapin bilden. Das salzsaure Salz giebt bei Zusatz von Platinchlorid einen harzartigen Niederschlag, der sich bei geringem Erwärmen bräunt. Das salpetersaure Sinapin erhält man, wenn kochende Lösung von Schwefelcyansinapin mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird, bis kein weisser Niederschlag (Schwefelcyansilber) sich mehr bildet.

Das Schwefelcyansinapin existirt in zwei Modificationen, die in ihren Eigenschaften sonst ganz übereinstimmen, nur darin nicht, dass die eine Eisenoxydsalze sogleich röthet, die andere erst beim Erwärmen. Hiernach könnte es zweifelhaft erscheinen, ob das Schwefelcyan als solches schon präexistire. Indessen konnten wegen Mangels an Material nicht weitere vergleichende Versuche angestellt werden und es bleibt dieser Punkt unerledigt. Eben so fraglich bleibt, ob Sinkalin und Sinapinsäure nicht durch das Alkali erst hervorgebrachte Verbindungen sind oder als solche vereinigt den mit dem Schwefelcyan verbundenen Paarling bilden.

Die Versuche, ob bei der Bildung des Senföls vorzugsweise das Schwefelcyansinapin durch Emulsin zerlegt werde, gaben keine genügenden Resultate. Es schien, als ob es vielmehr

eine andere im gelben Senf enthaltene schwefelreiche Verbindung sei, welche bei der Bildung des scharfen Stoffes und des Senföls die Hauptrolle spiele, denn man kann das Schwefelcyansinapin, selbst wenn es längere Zeit mit Emulsin in Berührung erwärmt war, durch geeignete Behandlung fast vollständig wieder erhalten.

LV.

Versuche über die zur Ernährung der Pflanze des Sommerrübsen (*Brassica praecox?*) nothwendigen unorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu ***Salm-Horstmar.***

Die Vegetationsversuche, welche ich hier mittheilen werde, wurden angestellt in der Absicht um zu erfahren, ob Pflanzen, aus so ganz verschiedenartigen Familien, wie der gemeine Hafer und diese *Brassica,* gleiche oder verschiedenartige unorganische Nahrung bedürfen.

Diese Versuche wurden angestellt in Gefässen von weissem Wachs, von der Grösse, dass sie reichlich $4\frac{1}{2}$ Loth Sand aufnehmen konnten. Ihre Gestalt war cylindrisch und sie hatten 2 Zoll Tiefe, waren aber ohne Bodenlöcher*).

Die Hauptmasse des Bodens, der diese Versuchspflanzen trug, bestand aus $4\frac{1}{2}$ Loth Sand, der so geglüht war, dass alles

---

*) Anmerkung. Ich muss hier die Beobachtung mittheilen, dass, wenn ich versuchte in natürlicher humushaltiger Erde in solchen Wachsgefässen ohne Bodenloch Pflanzen zu ziehen, diese immer krank waren, wogegen sie darin gut und völlig gesund gedeihen, bei angemessener Nahrung, — wenn der Boden keinen Humus, keine organischen Reste enthält, sondern ausgeglüht ist. Nur die Kohle macht eine Ausnahme. Der Grund, weshalb ich solche Gefässe ohne Bodenloch zu diesen Versuchen wählen musste, ist in Versuchen, wo kein Verlust stattfinden darf, selbstredend.

Organischer zerstört war, und die den Sandkörnern anhängenden Eisenverbindungen sich im Maximum der Oxydation befanden. Bei einigen der nachfolgenden Versuche wurde 4½ Loth [illegible] [illegible] der Feinheit des Sandes angewandt, wie dieses bei jedem Versuch angeführt ist.

Die unorganischen und stickstoffhaltigen Stoffe, welche besonders zugesetzt wurden, finden sich gleichfalls bei jedem Versuch angeführt, und zwar in Grammen Gewicht.

Die weniger auflöslichen unorganischen Zusätze, wie kohlensaurer, schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk, kohlensaure Talkerde, Eisenoxydul wurden in der Agatschale fein zerrieben und wo mehrere zugesetzt wurden, waren diese zusammen erst gerieben, dann mit der Hauptmasse innigst trocken gemengt; die in 15 Grm. destillirtem Wasser gelösten leicht auflöslichen Salze nebst dem aufgelösten kieselsauren Kali zur Hälfte mit der trocknen Masse gemengt, in das Wachsgefäss gefüllt, dann die andere Hälfte der Flüssigkeit vorsichtig darüber gegossen, damit kein Zusammenschlämmen des Bodens stattfand und nun jedesmal drei Saamenkörner eingelegt, von denen das kräftigste Keimende stehen blieb, die andern entfernt wurden.

Ueber das phosphorsaure Eisenoxyd muss ich noch bemerken, dass es seine Wirkung zu verfehlen scheint, wenn es im trocknen Zustande eine weisse Farbe hat, dass es vielmehr eine blass rostrothe Farbe haben muss, so dass es wirklich basisch ist, was durch seine Fällung aus seiner Lösung in Salpetersäure, durch reichlichen Zusatz von Ammoniak bis zur theilweisen Auflösung des Niederschlags, dann durch Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure und Waschen mit kaltem Wasser, sicher erreicht wird. Auch darf es nicht im lufttrocknen Zustand angewandt werden, sondern muss mit etwas gereinigtem und geglühtem Sand bis zum Rösten erhitzt werden, natürlich als feinstes Pulver mit dem Sand gemengt.

Der Standort dieser Pflanzen war am Fenster eines unbewohnten Zimmers, das die Mittagsonne hatte.

Begossen wurde mit destillirtem Wasser, wo nicht bei den einzelnen Versuchen besondere Auflösungen zum Begiessen genannt sind.

Ich lasse nun die Versuche mit der Pflanze des Sommerrübsen folgen.

No. 1.

Ohne alle Zusätze, in geglühtem Sand.

Ein höchst kümmerliches Pflänzchen von $1^1/_2$ Zoll Länge, t 1 Blüthe, ohne Frucht.

No. 2.

Mit folgenden anorganischen Zusätzen nebst salpetersaurem mmoniak, *in geglühtem, nicht* durch Schlämmen seiner fein- en Theile beraubten *Bachsand.*

0,018 Grm. Kieselsäure, } als kieselsaures Kali
0,009 „ Kali, } in Wasser gelöst.
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,02 „ salpeters. Ammoniak mit dem kiesels. Kali in 15 Grm. Wasser gelöst.

Die Pflanze wurde 27 Zoll lang, die Blätter von normaler ldung und von normaler Farbe. Sie trug 40 normale Blüthen er nur 1 Schote. Diese einzige Schote enthielt *nur 1 Frucht.*

Als der normale Blüthenstengel aufhörte, neue Blüthen zu tfalten, trieb die Pflanze unten 1 Zoll über der Wurzel neue üthen *ohne* neue Blätter zu bilden. Diese neue Blüthenbildung *uten*, bei Mangel der Stoffe, die zu gehöriger Samenbildung thig sind, ist eine ganz analoge Erscheinung, wie die Neben- rossenbildung bei der Haferpflanze bei mangelnder Fruchtbil- ıng, wie ich dieses bei meinen in diesem Journal mitgetheilten rsuchen mit Hafer, angeführt habe.

Merkwürdig ist es aber, dass bei *gleichen* Zusätzen und in *eichem* geglühten Bachsand, der Hafer eine den Blüthen ent- rechende Anzahl von Früchten trug, wogegen die Pflanze s Sommer - Rübsen bei 40 Blüthen nur 1 Schote, nur 1 ucht trug.

Dieser Versuch ist mit 31 zu vergleichen.

No. 3.

Ohne anorganische Zusätze, nur mit
0,038 Grm. salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.

Quarzpulver diente hier als Boden. Die Pflanze wurde nur Zoll lang und starb im 3ten Blatt. Die Blätter hatten an- ıgs eine dunkelgrüne Farbe.

No. 4.

Ohne stickstoffhaltiges Salz.

Geglühter Sand mit folgenden anorganischen Zusätzen:

0,035 Grm. Kieselsäure, } als kiesels. Kali in 15 Grm.
0,018 „ Kali, } Wasser gelöst.
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,025 „ Eisenoxydoxydul.

Die Mischung trug ein sehr kleines Pflänzchen, dessen Cotyledonen bald abstarben. Es entwickelte nur 2 Blätter und 1 Blüthe ohne Schotenansatz.

No. 5.

Ohne Kali, mit salpetersaurem Ammoniak.

Gereinigter und geglühter Sand mit folgenden Zusätzen:

0,05 Grm. Kieselsäure-Hydrat,
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,025 „ Eisenoxydoxydul,
0,028 „ salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.

Die Pflanze wurde nur 6 Zoll lang. Stengel niederliegend, schmächtig, trug 2 Blüthen und setzte 2 kleine Schoten an *ohne* Frucht.

Der Sand war aber nicht ganz frei von Silicaten.

No. 6.

Mit Natron statt Kali.

Der Boden bestand aus grob pulverisirtem Quarz mit folgenden Zusätzen:

0,03 Grm. Kieselsäure, } als kieselsaures Natron
0,018 „ Natron, } in Wasser gelöst.
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,03 „ Thonerdehydrat,
0.025 „ Eisenoxydoxydul,
0.001 „ kohlens. Mangan,
0,038 „ salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.

Das Pflänzchen wurde 1 Zoll lang und starb im 2ten Blatt. ıs Natron kann also hier das Kali *nicht* ersetzen.

No. 7.

Ohne Kalk in grobem Quarzpulver mit folgenden Zusätzen:

0,035	Grm.	Kieselsäure,	als kieselsaures Kali in Wasser gelöst.
0,018	„	Kali,	
0,02	„	kohlens. Talkerde,	
0,03	„	phosphors. Ammoniak-Talkerde,	
0,02	„	schwefels. Kali,	
0,02	„	Eisenoxydoxydul,	
0,001	„	kohlens. Manganoxydul,	
0,028	„	salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.	

Das Pflänzchen starb schon ab, ehe sich das erste Blatt öllig entwickelte.

No. 8.

Ohne Talkerde.

In reinem, mit *Salzsäure* behandelten, gut gewaschenen, ann geglühten Sand. Zusätze waren:

0,035	Grm.	Kieselsäure,	als kieselsaures Kali in Wasser gelöst.
0,018	„	Kali,	
0,1	„	kohlens. Kalk,	
0,03	„	phosphors. Kalk,	
0,03	„	schwefels. Kalk,	
0,025	„	Eisenoxydoxydul,	
0,028	„	salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.	

Das Pflänzchen wurde 6 Zoll lang, entwickelte 9 Blüthen-ıospen, die aber abstarben *ohne sich zu entfalten.*

No. 9.

Ohne Talkerde, ohne kieselsaures Kali.

Die Zusätze zu dem mit *Salpetersäure* gereinigten und ge-ihten Sand waren:

0,1	Grm.	kohlens. Kalk,
0,03	„	phosphors. Kalk,
0,03	„	schwefels. „
0,05	„	phosphors. Eisenoxyd mit dem Sand geglüht.
0,001	„	kohlens. Manganoxydul,
0,02	„	salpeters. Kali.

Das Pflänzchen wurde $1^1/_2$ Zoll lang, niederliegend, *ohne üthen,* und als die Blättchen abgestorben waren, entwickelten

sich noch in den Winkeln zwischen den abgestorbenen Blättern und dem Stengel ganz kleine Blätter.

No. 10.

Ohne Eisen.

Quarz mit Salzsäure gereinigt, gewaschen und geglüht. Zusätze:

0.035	Grm.	Kieselsäure,	als kieselsaures Kali in Wasser gelöst.
0,018	„	Kali,	
0,1	„	kohlens. Kalk,	
0,03	„	phosphors. Kalk,	
0,03	„	schwefels. „	
0,02	„	kohlens. Talkerde,	
0,026	„	salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.	

Die Cotyledonen auffallend gross aber *sehr blass grün*. Es bildeten sich nur 4 Blätter *von sehr bleicher Farbe* und das 1½ Zoll lange Pflänzchen starb *ohne* Blüthe.

Dieser Versuch wurde wiederholt und gab ein gleiches Resultat.

No. 11.

Ohne Phosphorsäure.

Sand mit Salzsäure gereinigt, gewaschen, geglüht. Zusätze:

0,035	Grm.	Kiesel,	als kieselsaures Kali in Wasser gelöst,
0,018	„	Kali,	
0,1	„	kohlens. Kalk,	
0,03	„	schwefels. Kalk,	
0,02	„	kohlens. Talkerde,	
0,025	„	Eisenoxydoxydul,	
0,028	„	salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser gelöst.	

Diese Mischung trug ein Pflänzchen von 1½ Zoll Länge mit 4 Blättchen, die nur 2 Linien lang waren, ohne Blüthe. Als das 4te Blatt sich zeigte, blieb die Pflanze noch lange am Leben, ohne alle weitere Entwickelung. Die Farbe der Blätter war dunkelgrün. Als die Pflanze nur erst Cotyledonen hatte, zeigte sich ein kleiner Tropfen, kurz nach Sonnenaufgang, an der innern Fläche der Cotyledonen.

Ohne Blüthenstengel, ohne Blüthe.

No. 12.

Ohne Phosphorsäure. Ohne kieselsaures Kali.

Sand mit Salpetersäure gereinigt und geglüht. Zusätze:

0,1 Grm. kohlens. Kalk,
0,03 „ schwefels. Kalk,
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,02 „ Eisenoxydoxydul,
0,001 „ kohlens. Menganoxydul,
0,02 „ salpeters. Kali in 15 Grm. Wasser gelöst.

Das Pflänzchen wurde 1 Zoll lang, dunkel grüne 2 Linien lange Blätter, ohne Blüthenstengel, ohne Blüthe.

No. 13.

Ohne Schwefelsäure.

Sand mit Salpetersäure behandelt, gewaschen und geglüht.

Zusätze:

0,035 Grm. Kieselsäure, } als kieselsaures Kali
0,018 „ Kali, } in Wasser gelöst,
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,025 „ Eisenoxydoxydul,
0,028 „ salpeters. Ammoniak, in 15 Grm. Wasser gelöst.

Die Pflanze wurde nur 1 Zoll lang, hatte grüne Blättchen mit rosa Rand.

Ohne Blüthenstengel, ohne Blüthe.

No. 14.

Mit salpetersaurem Natron und Chlornatrium. Quarz.

0,5 Grm. nasse Kieselgallerte = (0,05 trockne),
0,04 „ salpeters. Kali, }
0,01 „ „ Natron, } in 15 Grm. Wasser,
0,001 „ Chlornatrium, }
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,03 „ kohlens. Talkerde,
0,05 „ phosphors. Eisenoxyd (nicht geglüht),
0,002 „ kohlens. Manganoxydul.

Von den drei eingelegten Körnern keimte nur ein einziges. Die Cotyledonen auffallend klein. Die Pflanze wurde 1 Zoll lang und starb im 4ten Blatt.

Die salpetersauren Salze waren hier zu reichlich zugesetzt.

No. 15.

Mit weniger salpetersauren Alkalien.

Quarz mit:

0,02	Grm.	salpeters. Kali,	in 15 Grm. Wasser,
0,008	„	„ Natron,	
0,001	„	Chlornatrium,	
0,1	„	kohlens. Kalk,	
0,03	„	phosphors. Kalk,	
0,03	„	schwefels. „	
0,02	„	kohlens. Talkerde,	
0,06	„	phosphors. Eisenoxyd (als feinstes Pulver mit dem Quarz gemengt und zusammen schwach geglüht,	
0,001	„	kohlens. Manganoxydul.	

Die Cotyledonen und das 1ste Blatt mehr gelb als grün und die Pflanze starb im 2ten Blatt, weil ein Fehler im Begiessen stattfand.

Es wurde daher neuer Saamen eingelegt. Die neue Pflanze hatte *nur grüne* Cotyledonen, sie starb ab, als sich das 3te Blatt entwickelte und wurde nur $^1/_2$ Zoll lang.

Das salpetersaure Natron scheint hier nachtheilig gewirkt zu haben.

Dieser Versuch wurde zum dritten Mal wiederholt — aber mit gleichem Resultat.

No. 16.

Mit salpetersaurem Natron.

Quarz mit folgenden Zusätzen:

0,02	Grm.	salpeters. Kali,	in 15 Grm. Wasser,
0,008	„	„ Natron,	
0,1	„	kohlens. Kalk,	
0,03	„	phosphors. Kalk,	
0,03	„	schwefels. „	
0,02	„	kohlens. Talkerde,	
0,025	„	Eisenoxydoxydul,	
0,001	„	kohlens. Manganoxydul.	

Die Cotyledonen abnorm, abwärts gebogen. Das sehr kümmerliche Pflänzchen starb ab im zweiten Blatt.

Das salpetersaure Natron scheint hier nachtheilig gewirkt zu haben, weil zu viel angewandt wurde. (Mit 18 zu vergl.)

No. 17.

Ganz gleiche Zusätze wie bei Versuch 16, nur mit dem Unrschied, dass hier 0,06 Grm. nicht geglühte *Thonerde* zugeetzt waren.

Die Pflanze wurde $3^1/_2$ Zoll lang, hatte 6 Blätter und einige lüthenknospen, *die Blüthenknospen starben alle ab*, ohne ass sich eine Blüthe entwickelte, obgleich die Pflanze noch esund war.

Die Thonerde scheint hier durch ihre einsaugende und abrbirende Kraft die nachtheilige Wirkung von 0,008 Grm. saletersaurem Natron, welche sich im Versuch 15 weit entschieener aussprach, gemildert zu haben.

No. 18.

Mit salpetersaurem Natron, Chlornatrium, *phosphorsaurem ali, phosphorsaurem Natron, Ammoniak.*

Bachsand, durch Schlämmen von den feinsten Theilen beeit, geglüht.

0,018 Grm. salpetersaures Kali, } in 15 Grm. Wasser.
0,002 „ „ Natron, }
0,001 „ Chlornatrium, }
0,2 „ kohlensaurer Kalk,
0,04 „ basisch phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. Kalk,
0,03 „ kohlens. Talkerde,
0,06 „ phosphors. Eisenoxyd, als feinstes Pulver mit dem Sand gemengt u. schwach geglüht.

Als die Pflanze im *zweiten* Blatt stand, wurde zu ihrem legiessen folgende Flüssigkeit bereitet:

In 100 Grm. Wasser wurden gelöst:

0,02 Grm. salpeters. Kali,
0,003 „ „ Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,01 „ Bergkrystall, } zusammengeschmolzen zu
0,01 „ salpeters. Kali, } kiesels. Kali.

Mit dieser Flüssigkeit wurde die *im zweiten* Blatt stehende 'flanze begossen *bis sie* im sechsten Blatt stand.

Als sie *im sechsten* Blatt stand, wurde zu dem Rest der ben genannten Flüssigkeit noch zugesetzt:

0,005 Grm. phosphors. Kali,
0,004 „ „ Natron-Ammoniak.

Als diese Flüssigkeit verbraucht war, wurde die Pflanze mit folgender Lösung begossen:

In 100 Grm. Wasser wurden gelöst:

0,02 Grm. salpeters. Kali,
0,001 „ Chlornatrium,
0,005 „ phosphors. Kali,
0,004 „ „ Natron-Ammoniak,
0,003 „ salpeters. Natron.

Als endlich diese 2te Lösung auch verbraucht war, wurde die Pflanze ferner nur mit destillirtem Wasser begossen.

Die Pflanze wurde 14 Zoll lang, trug viele Blüthen, vier vollständige Schoten,

eine Schote mit einem Korn,
„ „ „ zwei Körnern,
„ „ „ vier „
„ „ „ sechs „

Von diesen 13 Körnern waren aber nur *drei* ziemlich vollständig ausgebildet.

Nachdem die Pflanze diese Schoten ausgebildet hatte, blühte sie noch länger an Nebenzweigen, ohne hier Schoten anzusetzen. Ein Beweis, dass zu wenig von den Stoffen, welche zur Fruchtbildung nothwendig sind, in dem Boden vorhanden waren.

No. 19.

Ohne Chlornatrium, mit salpetersaurem Natron etc., Bachsand, geschlämmt, geglüht.

0,018 Grm. salpetersaures Kali, } in 15 Grm. Wasser.
0,002 „ „ Natron, }
0,01 „ „ Ammoniak, }
0,2 „ kohlens. Kalk,
0,04 „ basisch phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. Kalk,
0,03 „ kohlens. Talkerde,
0,06 „ phosphors. Eisenoxyd mit Sand bis zum anfangenden Glühen erhitzt,
0,002 „ kohlensaures Mangan.

Als die Pflanze im dritten Blatt stand, wurde folgende Lösung zum Begiessen gebraucht:

In 100 Grm. Wasser wurden gelöst:

0,012 Grm. Bergkrystall, } zusammen geschmolzen,
0,01 „ salpeters. Kali, }
0 „ „
„ Natron.

Als diese Flüssigkeit verbraucht war, stand die Pflanze in er Blüthe. Sie wurde nun mit einer *gleichen Portion* und von *leicher Zusammensetzung*, wie die eben genannte Auflösung egossen, wenn das Trockenwerden des Bodens es erforderte.

Die Blüthenknospe an den Nebensprossen schrumpfte zuammen, ohne sich zu entfalten.

Die Pflanze wurde 16 Zoll lang, viele Blüthen. Ohne Schoten, *ine Frucht.*

Leider wurde vergessen, diesem Versuche das phosphorsaure ali und das phosphorsaure Natron-Ammoniak zuzusetzen.

No. 20.

Mit Chlorkalium, salpetersaurem Natron etc. Bachsand eschlämmt, geglüht.

0,2	Grm.	kohlensaurer Kalk,	
0,04	„	phosphors. Kalk (basisch),	
0,03	„	schwefels. „	
0,03	„	kohlens. Talkerde,	
0,06	„	phosphors. Eisenoxyd mit Sand bis zum schwachen Glühen erhitzt,	
0,002	„	kohlens. Mangan,	
0,001	„	*Chlorkalium*,	in 15 Grm. Wasser,
0,02	„	salpeters. Kali,	
0,002	„	„ Natron,	
0,01	„	„ Ammoniak,	

Als das erste Blatt sich entwickelte, wurde zum Begiessen olgende Auflösung gebraucht:

A. In 100 Grm. Wasser wurden gelöst:

	0,02	Grm.	Kieselsäure,	zusammen geschmolzen.
	0,02	„	salpeters. Kali,	
	0,02	„	„ „	
	0,003	„	„ Natron,	
iese beiden Salze befanen sich noch nicht in der uflösung, als zum ersten al diese Begiessung vorgenommen wurde; aber zum zweiten Mal begossen wurde, waren sie in der Auflösung.	0,004	„	phosphors. Kali,	
	0,005	„	„ Natron.	

Als diese Flüssigkeit zum Begiessen verbraucht war, wurde gende Auflösung zum Begiessen gebraucht:

B. In 100 Grm. Wasser gelöst:
0,02 Grm. salpeters. Kali,
0,003 „ „ Natron,
0,001 „ Chlorkalium,
0,005 „ phosphors. Kali,
0,004 „ „ Natron.

Nach dem Verbrauch dieser Lösung wurde nur mit destillirtem Wasser begossen.

Die Pflanze zeigte *eine ganz von den Pflanzen der vorhergehenden Versuche abweichende Vegetation.* Sie war sehr kräftig von Blättern, zeigte aber noch keine Blüthenknospe als sie im *achten* Blatt stand und zwar als das Begiessen mit der Auflösung B. noch nicht angefangen hatte.

Es erschienen nun die Blüthenknospen, als aber die Knospen anfingen aufzubrechen, entwickelten sie sich nicht weiter und starben nebst den übrigen Blüthenknospen ab.

Vier Zoll lang.

Blüthenknospen, ohne Blüthen.

Der Stengel dieser Pflanze war auffallend dick, besonders unten über der Wurzel.

Das Chlorkalium scheint nachtheilig auf diese Pflanze zu wirken. Dieser Versuch wurde zwei Mal angestellt, mit gleichem Resultat. Das Mangan wurde in dem einen Versuch weggelassen.

No. 21.

Mit Chlorkalium, salpetersaurem Natron etc.

Bergkrystall.

Die Zusätze waren ganz dieselben und von gleicher Quantität wie bei dem vorigen Versuch, auch wurde das phosphorsaure Eisenoxyd mit Bergkrystallpulver schwach geglüht, aber die bei dem vorhergehenden Versuch angeführten Begiessungsauflösungen A. und B. wurden hier *nicht* angewandt, sondern es wurde mit destillirtem Wasser begossen, weil sich gleich Anfangs ein krankhaftes Stocken in der Vegetation der Pflanze zeigte.

Als die Pflanze in den Cotyledonen stand, war sie auffallend *dickstänglich*, aber das erste Blatt kam nicht zu seiner Entwicklung. In diesem Zustand blieb sie einige Zeit und starb ohne weitere Entwicklung.

Mit gleichem ungünstigen Erfolg wurden neue Samenkörner ngelegt.

Es wurde nun die ganze Masse aus dem Wachstöpfchen rausgenommen und mit nass vom Filter genommenem Eisen-ydhydrat (0,1 Grm. Eisenoxydhydrat in Salpetersäure gelöst, it Ammoniaküberschuss gefällt, gut gewaschen) innigst gemengt id bis zum Rothglühen erhitzt. Diese Mengung nun mit

0,021 Grm.	salpeters.	Kali,	In 15 Grm. Wasser gelöst
0,002 „	„	Natron,	
0,01 „	„	Ammoniak,	

irchgemengt und neue Samen eingelegt.

Die Körner gingen gut auf, das Ansehen der Pflanze war ırmal und als sich das zweite Blatt entwickelte, wurde angengen mit folgender Auflösung zu begiessen, nämlich:

In 100 Grm. Wasser wurden gelöst:

0,01 Grm.	Bergkrystall,		zusammen geschmolzen,
0,012 „	salpeters. Kali,		
0,02 „	„	Kali,	
0,003 „	„	Natron,	
0,001 „	Chlorkalium,		
0,005 „	phosphors. Kali,		
0,004 „	„	Natron-Ammoniak.	

Schon nach vier Tagen sah man einen *nachtheiligen Einuss* der Begiessungsflüssigkeit, denn die Cotyledonen bogen ch abwärts und die zwei Blätter fingen an, das lebhafte Grün ı verlieren, weshalb nun nicht mehr mit dieser Auflösung beıssen wurde, sondern nur mit Wasser. Die Pflanze starb aber ınnoch ab, ohne sich weiter zu entwickeln.

Dieses Misslingen im Quarz ist merkwürdig, denn die ersten lanzen dieser Versuchsnummer fanden gleiche Zusätze, wie bei r bis zum achten Blatt so kräftigen Pflanze im Bachsand des rsuchs 20. Der Grund scheint darin zu liegen, dass diese anze mehr Eisen bedarf, denn das mit 1 Decigrm. Eisenoxyddrat hatte ja eine gesunde Pflanze hervorgebracht, die nur rch die Begiessungsflüssigkeit krank wurde.

No. 22.

Ohne Natron, mit Chlorkalium etc.

Bachsand, die feinsten Theile abgeschlämmt, geglüht.

0,2 Grm. kohlens. Kalk,
0,04 „ phosphors. Kalk (basisch),
0,03 „ schwefels. „
0,03 „ kohlens. Talkerde,
0,06 „ phosphors. Eisenoxyd (mit Sand sch geglüht),
0,02 „ salpeters. Kali,
0,001 „ Chlorkalium, } in 15 Grm. Wa
0,01 „ salpeters. Ammoniak.

Diese Pflanze wurde, als sie *im zweiten* Blatt stand folgender Auflösung begossen:

A. In 100 Grm. Wasser gelöst:
0,02 Grm. salpeters. Kali,
0,001 „ Chlorkalium,
0,01 „ Kieselsäure, } zusammen gesch
0,01 „ salpeters. Kali,

und als die Pflanze im 5ten Blatt stand, wurde dieser Aufl noch zugesetzt:
0,005 Grm. phosphors. Kali.

Als diese Flüssigkeit verbraucht war, stand die Pfla den Blüthenknospen und es wurde nun mit folgender Auf zu begiessen angefangen:

B. In 100 Grm. Wasser aufgelöst:
0,02 Grm. salpeters. Kali,
0,001 „ Chlorkalium,
0,01 „ salpeters. Ammoniak,
0,005 „ phosphors. Kali.

Nachdem auch diese Auflösung verbraucht war, wur destillirtem Wasser begossen.

Diese Pflanze zeigte die auffallende Erscheinung, da im Anfang der Blüthe Nachmittags den obersten Thei Blüthenstengels hängen liess, obgleich die Erde feucht wa Morgen war die Richtung wieder normal.

Nachdem *fünf Blüthen* sich gut ausgebildet hatten, sich keine der übrigen Blüthenknospen mehr entfalten, sc schrumpften zusammen, obgleich die übrigen Theile der I gesund waren.

Die Pflanze wurde *vierzehn Zoll* lang.

Ohne Schoten.

Vergleicht man diese Versuche mit dem Versuch 2 scheint ı, dass die *nachtheilige* Wirkung des Ch

ms in jenem Versuch durch die *Mitwirkung* von salpetersaurem itron bedingt wurde, obgleich diese Pflanze sowohl Natron als hlor nothwendig zur Fruchtbildung zu bedürfen scheint.

No. 22 b.

Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt, nur mit dem nterschied, dass 0,002 Grm. kohlensaures Mangan zugesetzt ırde.

Als die gleichfalls sehr dünnstenglich aufgegangene Pflanze Anfang des ersten Blattes stand, wurde zu ihrem Begiessen ie ganz gleiche Auflösung wie die beim vorstehenden Versuch t A. bezeichnete verbraucht, nach deren Verbrauch aber mit stillirtem Wasser begossen, als sie im 7ten Blatt stand.

Die Pflanze trug *viele normale Blüthen*, verwelkte aber, il im Begiessen ein Versehen vorfiel.

Zwölf Zoll lang.

No. 23.

Ohne Natron, *ohne* Chlor.

Bachsand, die feinsten Theile durch Schlämmen entfernt, glüht.

0,2 Grm. kohlens. Kalk,
0,04 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,03 „ kohlens. Talkerde,
0,06 „ phosphors. Eisenoxyd,
0,002 „ kohlens. Manganoxydul,
0,02 „ salpeters. Kali, } in 15 Grm. Wasser
0,01 „ „ Ammoniak, } gelöst.

Zum Begiessen der Pflanze diente folgende Auflösung:

In 100 Grm. Wasser gelöst:

s die Pflanze im 3ten att stand, wurde angegen, hiermit zu begiessen. { 0,01 Grm. Bergkrystall, } zusammen geschmolzen.
0,01 „ salpeters. Kali, }
0,02 „ „ „

Als diese Auflösung verbraucht war, stand die Pflanze im ıfang der Blüthe, und es wurde nun folgende Auflösung zum giessen gebraucht:

In 100 Grm. Wasser wurden aufgelöst:

0,01 Grm. Bergkrystall, } zusammen geschmolzen,
0,01 „ schwefels. Kali, }
0,02 „ salpeters. „
0,005 „ phosphors. „

Nach dem Abblühen setzten sich mehrere kleine grüne Schoten an, die aber bald in ihrer Entwicklung stehen blieben und *keine Frucht* trugen, obgleich viele kleine Erhöhungen an ihnen zu sehen waren, welche Anfangs Hoffnung gaben zu einer Fruchtbildung. Alle Schoten schrumpften zusammen *bis auf eine.*

Als die Pflanze sich in diesem Stadium befand, war die eben genannte zweite Begiessungsflüssigkeit verbraucht und sie wurde nun mit destillirtem Wasser begossen.

Alle Blüthenknospen der Nebentriebe schrumpften zusammen, ohne sich, von dem Zeitpunkt an wo die Blüthen am Hauptstengel abgeblüht hatten, weiter zu entwickeln, was auch bei Versuch 19 bei den Blüthenknospen der Seitentriebe gerade so der Fall war.

Die Pflanze wurde

siebenzehn Zoll lang,
viele Blüthen,
nur *eine* Schote oben am Stengel,
keine Frucht.

Dieser Versuch scheint für die Nothwendigkeit des Natrons bei der Fruchtbildung dieser Pflanze zu sprechen.

No. 24.

Ohne Natron, *ohne* Chlor.

Bachsand von den feinsten Theilchen durch Schlämmen befreit, gut geglüht.

0,2	Grm.	kohlens. Kalk (aus salpeters. Kalk mit kohlens. Kali gefällt, dem etwas kiesels. Kali zugesetzt war)*)
0,05	„	phosphors. Kalk (basisch),
0,03	„	schwefels. „
0,02	„	kohlens. Talkerde,
0,05	„	phosphors. Eisenoxyd (mit geglühtem Sand ganz schwach geglüht),
0,02	„	salpeters. Kali, } in 18 Grm. Wasser gelöst
0,01	„	„ Ammoniak, } in 18 Grm. Wasser gelöst

*) Ein grosses Hinderniss bei diesen Versuchen ist der Umstand, dass es der Chemie noch nicht gelungen ist, den Thon der Natur künstlich darzustellen, durch den der Schöpfer den Pflanzen eine so herrliche Quelle für die Alkalien gab. Da aber bei isolirenden Versuchen die Wahl der Mittel, die den Pflanzen entsprechen, sehr beschränkt ist, so

Die Pflanze war sehr kräftig und dunkel grün. Als sie in r Blüthe stand, liess sie schon um 4 Uhr Nachmittag den ersten Theil des Blüthenstengels hängen, obgleich die Erde uchtigkeit genug hatte. Diese Erscheinung hörte auf, als die sten Blüthen anfingen Schoten zu bilden.

Dreiundzwanzig Zoll lang, viele Blüthen, achtzehn unvollindig entwickelte Schoten, *ohne* Frucht.

Dieser Versuch spricht gleichfalls für das Natronbedürfniss eser Pflanze. Leider wurde aber auch hier der Zusatz von iosphorsaurem Kali unterlassen.

No. 25.

Ohne Natron, *ohne* Chlor.

Bachsand, rein geschlämmt, geglüht.

0,3	Grm.	kohlens. Kalk in Essigsäure mit 7 Centigrm. kohlens. Kali zugleich gelöst, abgedampft, geglüht, gewaschen,
0,15	„	phosphors. Kalk (basisch),
0,03	„	schwefels. „
0,03	„	kohlens. Talkerde,
0,06	„	phosphors. Eisenoxyd (manganhaltig),
0,02	„	salpeters. Kali, } in 18 Grm. Wasser,
0,01	„	„ Ammoniak, } in 18 Grm. Wasser,

Die ersten 3 Körner wollten ihren Keim nicht weiter entickeln, vielleicht weil sich etwas ätzendes Ammoniak entwickelt itte. Es wurden daher neue Körner eingelegt, welche nun gut ifgingen.

Die Pflanze war gesund und kräftig, aber als die vier sten Blüthen sich entfaltet hatten, zeigte sich das Niederhängen s obersten Theils des Blüthenstengels gleichfalls wieder und var schon Nachmittags 3 Uhr (im Monat März) bei Sonnenhein, obgleich sie keinen Mangel an Feuchtigkeit hatte.

Da sich nur sehr unkräftige bleiche Schötchen ansetzten,

---

rsuchte ich hier die Eigenschaft der Niederschläge, Bestandtheile der iflösung in sich einzuschliessen, zu benutzen. Es ist nämlich bei Anndung von besondern Auflösungen als Begiessungsflüssigkeit eine Verchselung leicht möglich, weshalb es immer sicherer ist, alle Zusätze f ein Mal der künstlichen Erde zu geben, *wenn die Pflanze nicht leidet*, rch zu *rasches* Einwirken der nöthigen Quantität.

denen man ansah, dass sie keinen Samen ansetzen konnten, so wurde der Bodenmischung

0,02 Grm. salpeters. Kali, } in 15 Grm. Wasser,
0,01 „ kohlens. Ammoniak, }

zugesetzt, als sich in der Spitze des Blüthenstengels noch einige Blüthenknospen befanden und die Blätter noch grün waren.

Dieser Zusatz hatte die Wirkung, dass nach einigen Tagen die bleichen Schoten sich lebhaft grün färbten und dass der Rest der Blüthenknospen noch 14 Blüthen entfaltete, welche 14 Schoten ansetzten, aber ebenso wie die ersten Schoten

ohne Frucht blieben.

Auch dieser Versuch spricht dafür, dass hier Natron fehlte.

No. 26.

Ohne Natron, *ohne* Chlor, *ohne* salpetersaures Ammoniak. Bergkrystall.

0,03 Grm. salpeters. Kali in 15 Grm. Wasser,
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,05 „ phosphors. Eisenoxyd mit Bergkrystall gemengt, bis zum anfangenden Glühen erhitzt,
0,001 „ kohlens. Mangan.

Von 3 Körnern, die eingelegt wurden, ging nur eins auf, obgleich sehr gute Körner gewählt waren; ein anderes Korn zeigte den Wurzelkeim, ohne aufzugehen.

Die Cotyledonen entwickelten sich abnorm. Die Pflanze starb, ohne den Anfang des ersten Blattes zu zeigen.

Diese Auflösung von *3 Centigrm. Salpeter war also zu stark* für die Pflanze, obgleich noch so viel Wasser, nach dem Einfüllen, tropfenweise zugesetzt war, als die Masse aufnehmen konnte.

No. 27.

Ohne Natron, *ohne* Chlor-Zusatz.
Bergkrystall *nicht* gewaschen, *nicht* geglüht.

0,02 Grm. salpeters. Kali, } in 15 Grm. Wasser,
0,008 „ „ Ammoniak, }
0,1 „ kohlens. Kalk, } zusammen gerieben, dann schwach geglüht.
0,04 „ phosphors. Kalk (basisch) }

0,08 Grm. schwefels. Kalk,
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,05 „ phosphors. Eisenoxyd mit etwas Bergkrystall bis zum anfangenden Glühen erhitzt,
0,001 „ kohlens. Mangan.

Die Blätter dieser Pflanze waren kräftig, aber der untere eil der Pflanze unmittelbar über der Wurzel war Anfangs dünn wie ein Faden, weshalb sie niederliegend war. Später ırde die Pflanze zwar kräftig, da sie aber noch keine Blüthenospe zeigte, *obgleich sie schon im eilften Blatt stand*, so ırde noch 1 Centigrm. *salpetersaures Ammoniak* in 7 Grm. asser gelöst zugesetzt, wodurch die Pflanze aber sichtbar ank wurde (weil die Auflösung zu stark war) und 4 Wochen chher abstarb, *ohne* Blüthen, *ohne* Blüthenstengel.

No. 28.

Mit geglühtem Mergel.

Bachsand geschlämmt, geglüht.

0,8 Grm. Kalk-Mergel, fein zerrieben, schwach roth geglüht,
0,04 „ basisch-phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. Kalk,
0,02 „ kohlens. Talkerde,
0,05 „ phosphors. Eisenoxyd, lufttrocken, mit etwas Mergel zerrieben und geglüht,
0,02 „ salpeters. Kali, } in 18 Grm. Wasser gelöst.
0,01 „ „ Ammoniak, }

Die eingelegten Samenkörner gingen auf. Die Cotyledonen ›nnten sich aber Anfangs nicht aus den braunen Samenhüllen ıtfalten, und als endlich die Hülle abfiel, waren die Cotyledonen rkrüppelt und krank, weshalb die Erde herausgenommen und ›chmals durchgemengt wurde.

Neuer Samen wurde nun eingelegt, der gut aufging mit noralen Cotyledonen, weil die Kohlensäure der Luft das Aetzende :s Kalkes, so wie das dadurch aus dem salpetersauren Amoniak theilweis entwickelte Ammoniak neutralisirt hatte.

Die Blätter und der Blüthenstengel entwickelten sich gesund ıd kräftig. Ehe aber die Blüthen aufgingen, stellte sich das ederhängen des Kopfs des Blüthenstengels um 4 Uhr Nachmitgs ein (Monat Mai) bei gehöriger Feuchtigkeit des Bodens, ıd diese Erscheinung stellte sich auch noch ein, nachdem die

Blüthen aufgegangen, sowohl bei Sonnenschein als bei trübem Wetter. Dieses Kopfhängen fand selbst dann noch statt, als sich schon einige Schoten gebildet hatten, jedoch um viel schwächer.

Es bildeten sich eilf Schoten, die aber alle im grünen Zustand wieder einschrumpften. Nur *eine* Schote bildete sich aus, aber kein Samen.

Länge 28 Zoll, *ohne* Frucht.

No. 29.

Der vorige Versuch wurde hier wiederholt, nur mit dem Unterschied, dass hier

0,3 Grm. schwach geglühter Mergel,
0,09 „ phosphors. Kalk (basisch),

angewandt wurden.

Die zuerst eingelegten Samenkörner zeigten dieselbe Abnormität der Cotyledonen, wie im vorigen Versuch, weshalb die Erde nochmals durchgemengt und neuer Samen eingelegt wurde, der nun normale Cotyledonen bildete.

Die Pflanze wuchs kräftig, aber mit derselben Erscheinung des Kopfhängens wie sie im vorhergehenden Versuch beschrieben ist.

Nachdem der Hauptstengel abgeblüht und kleine Schoten angesetzt, trieb dieser Stengel Nebenzweige, welche auch noch Schoten ansetzten.

Länge der Pflanze 15 Zoll.

8 kleine Schoten.

Ohne Frucht.

Die Zugabe von phosphorsaurem Kalk bewirkte also eine bessere Ausbildung und Vermehrung der Schoten.

No. 30.

Mit *ausgelaugter Buchen-Asche.*

Bachsand, geschlämmt, geglüht.

0,5 Grm. ausgelaugte Asche von Buchenholz, noch ganz schwach alkalisch reagirend,
0,04 „ neutraler phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. Kalk,
0,03 „ salpeters. Ammoniak in 15 Grm. Wasser.

Von den ersten 3 Körnern, die eingelegt wurden, keimten gar nicht und das dritte ganz abnorm, weil das in der Mischung frei gewordene Ammoniak nachtheilig einwirkte. Die asse wurde daher nochmals durchgemengt und neuer Samen ngelegt, welcher gut keimte.

Die Pflanze wurde sehr kräftig und der Theil zwischen der 'urzel und den Cotyledonen war bei dieser Pflanze weit kürzer ıd stämmiger, als bei allen übrigen Versuchen.

Länge 12 Zoll,

nur *eine* Schote,

2 *vollständige* und 2 unvollstängige Samenkörner tragend.

Es folgt hieraus, dass das, was hier zur Fruchtbildung ıthwendig ist, nur in sehr kleiner Menge in den 5 Decigrammen ısgelaugter (noch schwach alkalisch reagirender) Asche entılten war.

No. 31.

Ohne Natron zuzusetzen.

Bachsand, geschlämmt, geglüht.

0,02 Grm. salpeters. Kali in 15 Grm. Wasser,
0,1 „ kohlens. Kalk,
0,03 „ phosphors. Kalk,
0,03 „ schwefels. „
0,02 „ kohlens. Talkerde.

Dieser Versuch wurde nur angestellt, um zu sehen, ob *ohne* esondern Zusatz von phosphorsaurem Eisenoxyd diese Pflanze ıe einigermassen genügende Menge ihres Eisenbedarfs aus emjenigen Eisenoxyd (ohngefähr 6 Centigrm. betragend) zu ehen im Stande sein würde, welches diesem Bachsand im narlichen Zustande anhängt (nachdem er durch Schlämmen seiner insten Theile beraubt ist), und welches Eisen in der angeandten Menge dieses Sandes höchstens 1 Milligrm. Phosphorure enthalten mochte.

Die Pflanze war im Stand der Cotyledonen auffallend dünnänglich. Die Blätter waren kräftig und von grüner Farbe, aber ıs sie im 5ten Blatt stand, waren das erste und zweite Blatt chon abgefallen.

Länge eilf Zoll.

Ohne Blüthen, obgleich der Blüthenstengel sich ausbildete,

aber nur wenige Andeutungen von Blüthenknospen zeigte. Vergleicht man dieses Resultat mit dem Resultat des Versuchs 2, so fällt *die Wirkung der feinsten Theilchen, die der Bachsand von Versuch 2 enthielt*, die aber hier bei Versuch 3 durch Schlämmen entfernt waren, recht auf, und nicht allein im fehlenden kieselsauren Kali scheint der Grund zu liegen.

No. 32.

Bachsand, geschlämmt, geglüht.

In diesem Versuch erhielt die Masse einen Zusatz von

6 Centigrm. Thonerdehydrat,

welches aus Ammoniakalaun mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und mit kohlensaurem Ammoniak digerirt wurde. Ausserdem erhielt der Sand hier *ganz dieselben Zusätze, wie im vorhergehenden Versuch* und in gleicher Quantität.

Die Pflanze war, als sie in den Cotyledonen stand, eben so dünnstänglich wie die des vorigen Versuchs, sie trug aber

vollständige Blüthen,
ohne Frucht.
Länge 14 Zoll.

Man begreift nicht leicht, durch welche Anziehung oder Absorption die kleine Menge von Thonerdehydrat hier die Blüthenbildung bewirkte, die bei 31 nicht zu Stande kommen wollte.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen:

1) dass die Pflanze des Sommerrübsen *ohne* anorganische und ohne gewisse stickstoffhaltige Zusätze in geglühtem Sand nur anderthalb Zoll lang wird und eine Blüthe ohne Frucht trägt.

2) *Ohne* anorganische Zusätze, aber mit einer passenden Stickstoffverbindung in Quarz gezogen, erscheint sie als kümmerliches Pflänzchen, das abstirbt im dritten Blatt.

3) *Ohne* Stickstoffverbindung mit folgenden anorganischen Zusätzen:

Kieselsäure, } als kieselsaures Kali,
Kali, }
Kalkerde (kohlensaure),
Talkerde,
phosphorsaurer Kalk (basisch),
schwefelsaurer Kalk,
oxydul oder basisch phosphors. Eisenoxyd,

eibt diese Pflanze im geglühten Sand 2 verkrüppelte Blätter
nd eine mangelhafte Blüthe ohne Frucht.

4) Mit folgenden anorganischen Zusätzen und mit einer pas-
enden Stickstoffverbindung:

Kieselsäure,
Kali (salpetersaures),
Kalk (kohlensaurer),
Talkerde,
phosphorsaurer Kalk,
schwefelsaurer Kalk,
Eisenoxyd,
Spuren von Natron und Chlor,
salpetersaures Ammoniak,

geglühtem Bachsand gezogen, wächst diese Pflanze kräftig,
übt reichlich, trägt aber nur eine einzige, ziemlich vollständige
ucht.

5) *Ohne Kali*, die übrigen Bestandtheile der eben ange-
hrten Mischung beibehaltend, eine 6 Zoll lange schmächtig nie-
erliegende Pflanze mit 2 Blüthen und 2 abnormen Schoten
ne Frucht.

6) Mit Natron *statt Kali*, ein schmächtiges Pflänzchen, das
i zweiten Blatt schon abstirbt. Das Natron kann also das Kali
er nicht ersetzen.

7) *Ohne Kalkerde* stirbt sie ab, nachdem sich die Cotyle-
onen gebildet haben, *ohne* das erste Blatt zu entwickeln.

8) *Ohne Talkerde* entwickeln sich 5 Blätter, mehrere Blü-
enknospen, aber keine Blüthe entfaltet sich.

9) *Ohne Eisen* stirbt die kleine sehr *bleiche* Pflanze ab
n 4ten Blatt. Das Eisenbedürfniss spricht diese Pflanze also
ben so entschieden aus, wie die Haferpflanze, sie scheint sogar
ach Versuch 21 ein noch stärkeres Eisenbedürfniss zu haben,
ls diese.

10) *Ohne Phosphorsäure* eine sehr schmächtige Pflanze,
n vierten Blatt absterbend.

11) *Ohne Schwefelsäure* absterbend, als die Pflanze 1 Zoll
ang war.

Aus diesen Versuchen scheint daher zu folgen, dass diese Pflanze

Kali,
Kalkerde,
Talkerde,
Eisen,
Phosphorsäure,
Schwefelsäure.

zu ihrem gehörigen Gedeihen nöthig hat, dass sie aber ferner, ausser einer passenden Stickstoffverbindung, auch noch andere anorganische Stoffe bedarf, *wenn sie Frucht bringen soll.**)

Ob Kieselsäure eine nothwendige Bedingung für diese Pflanze ist, darüber sagen die Versuche nichts Entschiedenes, weil der Boden bei allen Versuchen Kieselsäure enthielt.

Auch die Frage, ob die Pflanze unter diesen Umständen Mangan bedarf, bleibt noch unentschieden.

Es scheint ferner namentlich aus Versuch 2 zu folgen, *dass diese Pflanze andere oder wenigstens einen andern anorganischen Stoff zur Fruchtbildung gebraucht, als die Haferpflanze*, weil in der Mischung, welche zu Versuch 2 diente, eine Haferpflanze zahlreiche Früchte trägt, wie Versuche wiederholt bewiesen haben, wogegen die Rübsenpflanze hier bei gleicher Bodenmischung kaum eine einzige Frucht trug. Auf jeden Fall ist diese Erscheinung zu beachten, wenngleich die Möglichkeit vorhanden ist, dass die Wurzeln der Haferflpanze die natürlichen Silicate des Sandes leichter zersetzen, als die schwächern Wurzeln des Sommerrübsen und diesen dadurch *die Natronquelle* mehr verschlossen blieb.

*) Der Umstand muss noch beachtet werden, dass die Versuche, die in Quarzpulver mit dieser Pflanze angestellt wurden, so auffallend ungünstige Resultate lieferten. Dieses Räthsel schienen die zugesetzten Stoffe nur dann zu lösen, wenn man annimmt, dass ein sehr wesentlicher Zusatz fehlt, der in dem geglühten Bachsand von Natur enthalten ist. Nur der Versuch 27 in *nicht gewaschenem Quarz* macht hier eine Ausnahme, welche dem eben Gesagten scheinbar widerspricht.

Dass Chlorkalium nachtheilig auf diese Brassica wirkt, dafür prechen die Versuche 20, 21 und 22.

Dass Chlornatrium und salpetersaures Natron, *in sehr geinger Menge zugesetzt*, günstig auf diese Pflanze einwirken, afür spricht Versuch 18.

Nur drei der Versuchspflanzen trugen Frucht, nämlich:

Versuch 2, geglühter Bachsand ohne Zusatz von Natron, eine ziemlich ausgebildete Frucht,

Versuch 18 mit salpetersaurem Natron,
phosphorsaurem Natron-Ammoniak,
Chlornatrium
und phosphorsaurem Kali,

ıg 13 Früchte, von denen aber nur 3 *einigermassen* ausgeldet waren.

Versuch 30 mit ausgelaugter Buchenasche, 4 Früchte, von denen 2 *ganz vollständig* ausgebildet waren.

Ich muss mir also vorbehalten, durch neue Versuche die ıtwort, welche Versuch 18 über die Bedingungen der Fruchtldung gegeben hat, verständlicher zu machen, nämlich auszuitteln, welche von den 4 genannten Zusätzen bei der Fruchtldung nothwendig sind, oder ob wirklich eine Spur von *Fluor* der ausgelaugten Buchenasche von Versuch 30 eine wesentche Bedingung zur Fruchtbildung ist.

Dass diese Pflanze aber im Zimmer ohne Humus in einem ıten geschlossenen Gefäss von Glas reichlich Frucht tragen ınn, das hat sie bewiesen in einem Versuch, den ich vor ehreren Jahren anstellte, und der sich in diesem Journal, ınd XXXVIII, S. 431 findet, wo die Pflanze in geglühtem ›den 240 vollständige Früchte trug, woran der Zusatz von brannten Knochen und von ausgelaugter Buchenasche gewiss nen grossen Antheil hatte.

LVI.

Notizen.

1) *Ueber die Werthsermittelung des Indigo.*

Statt der bisher üblichen Methoden, den Werth des Indigo zu ermitteln, schlägt F. Penny (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, p. 297*) eine neue vor, welche auf der Anwendung von chromsaurem Kali und Salzsäure beruht. Folgendes ist das Verfahren:

10 Grm. fein pulverisirter Indigo werden mit 2 Drachmen (dem Volum nach) rauchender Schwefelsäure aufs Innigste zerrieben und das Gemisch 12—14 Stunden unter Abschluss der Luft und zeitweiligem Umschütteln digerirt, am besten bei einer Temperatur von 22—27° C. Man muss sich vorsehen, dass das Indigoblau völlig gelöst wird und keine Entwicklung von schwefliger Säure auftritt. Die Lösung wird alsdann in eine Pinte Wasser gegossen und mit $^3/_4$ Unzen (dem Volum nach) starker Salzsäure vermischt.

Die titrirte Flüssigkeit besteht aus $7^1/_2$ Grains reinen und trocknen zweifach chromsauren Kalis, die in 100 Raumtheilen Wasser gelöst sind. Aus einem Alkalimeter giesst man diese Lösung zu der des verdünnten schwefelsauren Indigos, bis ein Tropfen der letztern auf weissem Löschpapier eine deutliche hellbraune Farbe zeigt. Die Anzahl der verbrauchten Grade giebt den vergleichenden Werth des Indigos an. $8^1/_2$ Th. $\dot{K}\,\overline{Cr}_2$ sind nämlich erforderlich, um 10 Theile reines Indigoblau (nach Fritzsche's Methode dargestellt) zu entfärben.

Der Verf. hat mit einigen Indigoproben Versuche angestellt und das Resultat davon in folgender Tabelle gegeben:

		Preis 1851 Shill.	d.	Alkalimetergrade verbraucht	Procentiger Aschengehalt.	Procentiger Wassergehalt.
Von einem Indigo-Mäkler	Indigo, ostindischer	6	4	68	4,5	5,0
	do. do.	6	0	66	5,8	6,0
	do. do.	5	9	64	8,1	8,0
	do. do.	5	6	54	11,0	7,0
	do. do.	4	9	51½	7,2	7,5
	do. do.	4	8	54	3,6	7,0
	do. do.	4	4	45	14,0	8,4
	do. spanischer	4	3	55	12,3	6,0
	do. do.	3	10	50	13,0	7,0
	do. do.	3	6	44½	19,0	5,5
	do. do.	2	10	28	33,4	4,5
Von C. Tennant & Co. Glasgow	do. Bengal	5	0	64	5,9	4,0
	do. do.	4	9	47	24,6	5,0
	do. Benares	4	5	45	20,7	8,4
	do. Guatimala	4	3	50	16,0	6,5
	do. Madras	3	8	41	10,6	6,7
	do. Oude	3	8	46	6,3	8,5
	do. Caraccas	3	6	52½	16,2	6,4
	do. Madras	2	9	35	33,3	6,0
Von R. & J. Henderson i. Glasgow	do. Java	5	6	63½	5,4	4,8
	do. Bengal	4	10	59½	7,5	5,0
	do. do.	4	0	56	11,0	5,3
	do. do.	3	4	45½	14,0	7,2
	do. do.	1	6	24	44,0	4,4
	do. Manilla	3	4	35½	28,0	5,0
	do. do	2	0	26½	50,0	5,4

Man sieht aus dieser Tabelle, wie unsicher die Schätzung des wahren Werths eines Indigo nach den bekannten äusserlichen Merkmalen Farbe, Bruch, Textur, Kupferglanz beim Reiben, Gewicht u. dgl. sind, und man sollte sich stets bei der Schätzung noch dieser chemischen Prüfung bedienen, namentlich da dieselbe wohl 20 — 30 Proben in einem Tage zu machen erlaubt, wenn man Abends zuvor die Proben in die Säure eingebracht hat.

Man kann dieser Prüfungsmethode denselben Vorwurf wie der Chlorprobe machen, dass die übrigen organischen Forbstoffe des Indigos auch Chlor absorbiren; indess hat der Verf. gefunden, dass dies nur sehr unbedeutend geschieht und dass daher zu *vergleichenden* Versuchen die Methode scharf genug ist.

2) *Ueber die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber.*

In Bezug auf die Versuche von Horsford (vergl. dieses Journ. LVI, 374) hat Nicklès (Sillim. Am. J. Vol. XV, 107) einige seiner Beobachtungen mitgetheilt, welche den Angaben Horsford's über die Undurchdringlichkeit des Kupfers und Messings von Quecksilber widersprechen. Man kann sich von der Durchdringbarkeit des Kupfers und Messings leicht überzeugen, wenn man eine Furche auf das Metall oder die Legirung macht und in dieselbe zuerst, um sie leichter zu amalgamiren, eine mit Salzsäure angesäuerte Sublimatlösung, dann das Quecksilber giesst. Wenn man ein Streifchen Messing amalgamirt, so kann man es nach einigen Minuten der Einwirkung des Quecksilbers zwischen den Fingern zerreiben, eine Platte von 4 Millim. Durchmesser erfordert 10 Minuten, ehe sie zerreiblich ist. Dass das Kupfer leicht vom Quecksilber durchdrungen wird, bemerkte N. an den Kupferstreifen, welche an die Zinkcylinder einer Bunsen'schen Säule gelöthet waren; wenn beim Amalgamiren der Zinkcylinder Quecksilber auf das Kupfer spritzt, so wurde der Streifen sehr brüchig und sah auf dem Bruch weiss aus. Wenn es daher auch nicht gelingt, das Durchdringen des Quecksilbers durch Kupfer und Messing vermittelst Horsford's Methode (Capillarität) zu zeigen, so gelingt er doch durch die Methode der Infiltration.

N. hat noch einige Versuche mit andern Metallen angestellt, ebenfalls durch Infiltration und dabei folgende Resultate erhalten:

Eine Zinkplatte, 1 Millim. dick, brach, nachdem die Einwirkung des Quecksilbers eine Minute gedauert, der Furche nach in zwei Stücke; eine Platte von 6 Millim. Dicke erfordert eine Einwirkung von 10 Minuten, der Bruch war eben. Eine Bronzeplatte, 5 Millim. dick, brach nach 10-minütlicher Einwirkung, eine $^1/_2$ Millim. dicke Platte sogleich.

Die Reihenfolge, in welcher die leichte Amalgamirung stattfindet, ist Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Silber, Gold und Kupfer.

Eisen, Antimon und Platin sind undurchdringlich für Quecksilber, sie bilden auch kein Amalgam. Eine Legirung von gleichen Theilen Antimon und Zinn schien von Quecksilber nicht angegriffen zu werden, Chaudet's Legirung aber (96—97 Zinn und 4—3 p. C. Antimon) amalgamirte sich augenblicklich.

3) *Qualitative und quantitative Bestimmung des Jods, seine Trennung von Brom und Chlor mittelst Benzol und salpetersaurem Silber.*

Von Ed. Moride.

(*Compt. rend. XXXV, 789.*)

Das Benzol hat die Eigenschaft, Jod aufzulösen, wo es dasselbe im freien Zustande antrifft.

Die Farbe dieser Lösung ist lebhaft roth und wird um so dunkler, je mehr Jod sie enthält. Der Luft ausgesetzt verflüchtigt sich das Jod und die Lösung entfärbt sich.

Giesst man in eine Flüssigkeit, welche ein Jodalkali enthält, einige Tropfen Unter-Salpetersäure und fügt dann 2 oder 3 Tropfen Benzol hinzu, so steigt nach starkem Umschütteln das Benzol auf die Oberfläche der Flüssigkeit, indem es von dem aufgenommenen Jod stark gefärbt worden ist.

Mittelst dieser Reaction kann man noch 1 Milligrm. Jod in 4 Lit. Wasser sehr leicht nachweisen.

Weder Aether noch Lavendelöl, Citronenöl, Terpentinöl können unter ähnlichen Umständen solche entscheidende Reactionen geben. Das Chloroform, nach Rabourdin's Methode oder nach der von Grange angewendet, ist in vielen Fällen zur Nachweisung des Jods sehr zweckmässig, seine Empfindlichkeit aber und die Farbe, welche es annimmt, sind bei weitem nicht so beweisend, als die Charaktere, welche Benzol darbietet. In vorsichtig geleiteten Versuchen habe ich mittelst dieser Methode überhaupt Jod mit Sicherheit bestimmen können, wo Stärkekleister nur Spuren nachwies; die Anwendung des Benzols hat mir immer bessere Resultate gegeben.

Mittelst dieser Methode lassen sich sehr kleine Mengen Jod vom Wasser trennen, eben so leicht mit salpetersaurem Silber oder metallischem Quecksilber quantitativ bestimmen.

Ich verfahre dabei auf folgende Weise: Nachdem das jodhaltige Benzol mehrere Male mit destillirtem Wasser gewaschen ist, wird es in eine verschliessbare Röhre gebracht und mit einigen Tropfen salpetersaurem Silber oder einem bekannten Gewicht Quecksilber stark geschüttelt, bis es sich vollkommen entfärbt hat.

Den Niederschlag von Jodsilber wasche ich mit Alkohol von 33°, bringe ihn dann auf ein Filter und behandle ihn wie zu wägendes Chlorsilber.

In dem zweiten Falle wird eine gewogene Menge Quecksilber mit der Jodlösung geschüttelt; die Gewichtszunahme ergiebt die Menge des Jods. Man kann diese Resultate controliren, wenn man das gebildete Jodquecksilber in überschüssigem Jodkalium löst.

Brom, Bromüre, welche mit Salpetersäure, Untersalpetersäure oder Salzsäure versetzt sind, bewirken keine Färbung des Benzols; dasselbe gilt von Chlor und von den Chlorüren. Brom und Chlor bleiben in dem Wasser, welches zum Waschen des Benzols dient, gelöst, woraus man sie dann durch salpetersaures Silber fällen kann. Mittelst Benzol also, welches Jod löst, ohne Brom und Chlor zu lösen, lässt sich Jod von diesen letzten beiden Körpern vollständig trennen, und in dem käuflichen Jodkalium die Anwesenheit von Bromüren und Jodüren bestimmt nachweisen.

---

4) *Um Salmiak bei Analysen zu entfernen*,

welcher bekanntlich sehr hinderlich ist, wenn Alkalien zu bestimmen sind, hat L. Smith (Sillim. Amer. Journ. Vol. XV, 94) folgendes Verfahren in Anwendung gebracht: Die Lösung, welche den Salmiak und die Alkalien enthält, wird in einer Porzellanschale oder einem Glaskolben concentrirt und Salpetersäure zugesetzt; bei mässigem Erhitzen im Sandbade oder über freiem Feuer geht unter ruhiger Entwicklung von Chlor, salpetriger Säure und Stickstoff die Zersetzung vor sich. Man braucht an Salpetersäure ungefähr das Dreifache vom Gewicht des Salmiak. Was für Verbindungen ausserdem sich bei der Zersetzung bilden, ist noch nicht genauer untersucht. Der Verf. verspricht aber eine weitere Untersuchung darüber.

---

5) *Ueber die Hitze, welche bei der Verbrennung von Kohle in der Luft entstehen kann.*

Von Henri Sainte-Claire Deville.

(*Compt. rend. XXXV*, 796.)

Bekanntlich entwickelt sich in den Hohöfen nahe an den Düsen eine ausserordentlich hohe Temperatur, welche Ebelmen der Temperatur des schmelzenden Platins gleich schätzt. Einige Versuche lassen mich glauben, dass die Hitze bei der Verbrennung der Kohle viel bedeutendere Wirkungen erzeugen könne, denen ähnlich, welche Knallgas hervorbringt. Durch eine besondere Einrichtung der Oefen mit passend ausgewählter Kohle kann man Platin schmelzen und verflüchtigen, reine Kieselsäure schmelzen. Diese Resultate und die Einfachheit der Mittel, sie zu erhalten, überzeugten mich, dass sie für die Chemie und Industrie nützlich werden könnten.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist ein einfacher Laboratorium-Ofen von 30 Centim. Höhe und 28 Centim. Breite, welcher auf einer durchlöcherten Gusseisenplatte steht, deren Löcher im Kreise 5 Centim. vom Mittelpunkte entfernt stehen. Das Ganze wird mit dem Rohre eines Schmiedeblasebalges in Verbindung gesetzt.

Die besten Tiegel geben bei den in Rede stehenden Temperaturen ein vollkommen flüssiges Glas; um sie zu ersetzen, nahm ich meine Zuflucht zu Stücken von gut gebranntem Kalk, welche sich sehr leicht zu dichten Tiegeln formen liessen, deren Deckel gleichfalls von Kalk sind. Berthier hat gesehen, dass die hydraulischen Kalke im Scharffeuer leicht schmelzen. Ich habe bewiesen, dass ganz reine Kalke sehr oft kleine Sprünge bekommen, daher es unerlässlich ist, einen wenig porösen, etwas kieselsäurehaltigen Kalk anzuwenden, dessen Substanz bei den höchsten Temperaturen dicht wird.

Das Brennmaterial muss sehr zertheilt und sehr porös sein, ich habe meinen Zweck bei der ausschliesslichen Anwendung der Rückstände von der unvollkommenen Verbrennung der Steinkohle erreicht. Ich wende die mit Asche gemengten Abfälle (*escarbilles*), welche unter die Oefen der Heizanstalt der *Ecole normale* und der Destillirblase des Laboratoriums fallen, die mit Steinkohle geheizt werden, an. Man siebt diese Rückstände

durch ein Metallsieb und mit diesem Brennmaterial allein kann ich meinen Zweck erreichen. Mit gutem Coaks in kleinen Stücken sind die Wirkungen viel geringer und von den gewöhnlichen nicht verschieden.

Diese ausserordentliche Temperatur entwickelt sich mit solcher Schnelligkeit, dass einige Minuten hinreichen, um ihr Maximum zu erlangen. Aber sie existirt mit dieser Intensität nur in einer kleinen Höhe, es bildet sich darüber Kohlenoxyd mit ansehnlicher Erkaltung und Erzeugung einer sehr langen, wenig heissen Flamme. Diese Phänomene sind von Ebelmen schon hinreichend erläutert worden.

(Der Verf. zeigte der Akademie einen Platintiegel vor, der aus altem Platin gefertigt war, welches er in Kalk geschmolzen hatte; ferner einen Tiegeldeckel, auf welchem man zahlreiche Kügelchen von verflüchtigtem Platin sieht und endlich eine Probe von reiner in Graphit geschmolzenen Kieselsäure.

---

6) *Berichtigung.*

In meiner Abhandlung über das Stibmethylium ist irrthümlich angegeben, dass das Jodstibmethylium durch den elektrischen Strom auf die Weise zerlegt werde, dass sich Jod und Sauerstoff am negativen Pole ausscheiden, am positiven Pole dagegen eine reichliche Entwicklung eines antimonhaltigen Gases eintrete. Hierbei ist zu berichtigen, dass die Benennungen positiv und negativ gewechselt werden müssen, alles andere aber bleibt.

H. Landolt.

---

7) *Nachberichtigung.*

Der in dies. Journ. Bd. LVII, 476 von Herrn Prof. Wagner zum Theil berichtigte Druckfehler in Knapp's Lehrb. d. chem. Technologie Bd. II, 276 geht nach einer Mittheilung des Herrn Prof. Knapp in Folge einer Verwechslung der Columnen noch weiter. Es sind daselbst zwei Analysen von Schlossberger mitgetheilt und zwar unter der Ueberschrift „Oberhefe"; aber nur die erste jener Analysen geht auf Oberhefe, die zweite dagegen ist auf Unterhefe, hätte also unter dieser Ueberschrift gegeben werden müssen. Bei der beiläufigen Bemerkung, dass seine Analyse der Unterhefe die einzige sei, welche angestellt wurde, hat Herr Prof. W. die oben angeführte Analyse Schlossberger's (Ann. d. Pharm. LI, 201) ausser Acht gelassen, welche er übrigens in seiner eignen Abhandlung (dies. Journ. XLV, 249 unten) mit vollster Anerkennung citirt hat.

Erdmann.

LVII.

Ueber die sogenannte Cämentation der Kupferkiese.

Von

G. Werther.

Man hat zur Unterstützung für die Hypothese von der metamorphischen Umwandlung der Gesteine namentlich auf die metallurgischen Processe der Cämentation hingewiesen, zufolge deren das Stabeisen ohne Veränderung seines Aggregatzustandes in Stahl übergehe und der an Kupfer arme Kupferkies im Innern des Stücks reicher an Kupfer werde, während das Aeussere desselben daran ärmer wird. Studer (Lehrb. der physikal. Geogr. u. Geolog. II, p. 120) hat in Bezug auf letzteren Umwandlungsprocess das Rösten der Kiese in Röraas und Agordo angezogen. Mag man die bis jetzt noch nicht genügend erklärte Umwandlung des Stabeisens in Stahl durch Cämentation als Analogon für den Metamorphismus der Gesteine anführen; es bleibt alsdann das eine so dunkel als das andere, aber das *tertium comparationis* ist wenigstens richtig, d. h. es ist eine Umwandlung auf unbekannte Weise geschehen, ohne dass das Produkt Spuren einer Veränderung des Aggragatszustandes an sich trägt. Man sieht, dass das Stabeisen während der Umänderung in Stahl nicht geschmolzen war, eben so wenig wie ein metamorphisches Gestein Anzeichen von Schmelzung verräth. Aber mit jenem Röstprocess der Kupferkiese in Agordo und Röraas hat der Cämentationsprocess des Stahls keine Aehnlichkeit, denn bei ersterem hat augenscheinlich eine theilweise Aggregatsveränderung der sich umwandelnden Stoffe stattgefunden. Vor einigen Jahren besüchte ich auf einer Reise durch die venetianischen Alpen das Bergstädtchen Agordo und lernte dort

die Gewinnung des Kupfers aus den Kiesen kennen. Sie hat wegen der Armuth der Erze an Kupfer grosse Schwierigkeiten zu überwinden und lässt sich hauptsächlich nur deshalb mit Vortheil betreiben, weil man durch eine eigenthümliche Art des Röstens die Anhäufung des sonst spärlich und in einem grössern Volumen vertheilten Kupfers in einzelnen Punkten des Röstproductes zu bewerkstelligen weiss. Obwohl dieser Hüttenprocess ziemlich bekannt ist, so erlaube ich mir doch noch einmal hier denselben kurz zu beschreiben, um daran die Erklärung des Röstens vom chemischen Standpunkte aus zu knüpfen, die, wie es mir scheint, ziemlich einfach und klar zu geben ist, ohne zu dem nebelhaften Begriff der Cämentation seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Die Erze, welche in Agordo auf Kupfer verhüttet werden, sind Schwefelkiese mit einem Gehalt von durchschnittlich $1^1/_2$—2 p. C. Kupfer. Sie werden in faustgrossen und noch grössern Stücken aus der Grube geschafft und zuerst in grossen pyramidenförmigen Haufen, um welchen sich Brettergehäuse zum Auffangen des Schwefels befinden, geröstet. Jeder Rösthaufen enthält bei 100 Quadratmeter Grundfläche und 4 Meter Höhe durchschnittlich 3000 metrische Centner Erz und brennt 10 Monate, ehe er abgeröstet ist. Ist das Rösten vollendet, so werden die Röstknoten herausgenommen und einer mechanischen Scheidung unterworfen, welche darin besteht, dass eine schwarzbraune poröse zerreibliche Masse, welche einen festen geschmolzenen metallglänzenden, oft bunt angelaufenen Kern umgiebt, von diesem abgebröckelt und besonders verarbeitet wird. Der dichte Kern, *Tazzoni* genannt, ist eine zusammengeschmolzene Masse von Schwefelmetallen, welche reich an Kupfer ist und oft 40 p. C. davon enthält, die äussere Umhüllung besteht aus Oxyden und schwefelsauren Salzen des Eisens und Kupfers, letzteres selten im Betrag bis zu 1 p. C. anwesend. Sie werden mit Wasser behandelt, um Eisen- und Kupfervitriol auszulaugen und dann von Neuem noch zweimal mit geröstet. Die Laugen cementirt man durch Eisen und das dabei gefällte mehr oder weniger reine Cementkupfer wird zugleich mit den *Tazzoni* verarbeitet; die starken Laugen liefern einen Absatz, *Grassure* genannt, der bis zu 50 p. C., die schwachen einen Absatz, *Brunini* genannt, der nur ungefähr 10 p. C. Kupfer enthält. Die *Tazzoni*

rden, mit *Grassure* und *Brunini* gattirt, zu Lech verschmolzen, ler ungefähr 25 p. C. Kupfer enthält, die Leche röstet man —7 mal und verarbeitet sie auf Schwarzkupfer; der dabei sich ildende Dünnstein wird ebenfalls 6—7 mal geröstet und zur upfervitriolgewinnung ausgelaugt, der Rückstand endlich beim teinschmelzen zugesetzt.

Den Uebergang des grössten Theils vom Kupfer aus den ussern Bestandtheilen des Erzklumpens in die *Tazzoni* hat man a einer Art von Cementation zugeschrieben, deren Vorgang der That ganz dunkel und durch die bekannten Eigenschaf- n des Eisens, Kupfers, Schwefels, Stickstoffs und Sauerstoffs — r einzigen in Wechselwirkung tretenden Bestandtheile — nicht klärlich wäre. Ich meine aber, dass durch das chemische rhalten des Eisens, Kupfers, Schwefels und Sauerstoffs jene nderbare Erscheinung wohl gedeutet werden kann, ich will nigstens die Erklärung versuchen.

Bei der Grösse der einzelnen Erzstücke und der daraus ge- ldeten Rösthaufen kann nur eine sehr unvollkommene Oxyda- on eintreten, und diese wird sich natürlich nur auf die äusse- n Theile der Erzklumpen erstrecken. Da der Gehalt an Schwe- leisen den des Schwefelkupfers bei weitem überwiegt, so wird ich die grössere Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff vor- ugsweise geltend machen und das Schwefelkupfer seinen Schwe- el noch behalten, während der grösste Theil des Schwefeleisens chon oxydirt ist. Die dabei sich entwickelnde Temperatur bringt as Schwefelkupfer und das etwa noch nicht oxydirte Schwefel- isen zum Schmelzen und beide sickern durch die schon gebil- lete poröse Kruste von schwefelsauren Salzen und Oxyden durch. Treffen die durchschmelzenden Schwefelmetalle auf ihrem Wege twa schon oxydirtes Kupfer, so tauscht dieses seinen Sauerstoff gegen den Schwefel des Schwefeleisens aus und das entstandene Schwefelkupfer fliesst mit den angekommenen Schwefelmetallen, die nun an Kupfer etwas reicher geworden, tiefer. Im Innern des Erzklumpens wird aber dem Weiterfliessen bald eine Grenze gesetzt sein, namentlich wenn die Klumpen sehr gross waren, theils weil die Oxydation nicht tiefer eindringen kann, theils weil die Temperatur nicht hinreichend hoch ist, um eine grössere Masse Schwefelmetalle im Innern zum völligen Schmelzen und üchten Abfliessen zu bringen. Liegt nun ein Erzstück sehr

hohl und frei, so dass die durchdringende Luft es auch von unten treffen kann, so wird der Oxydationsprocess und vielleicht dieselbe eben erörterte Erscheinung von unten nach der Mitte zu eintreten. Es kann aber natürlicher Weise ein Abfliessen der Schwefelmetalle nur nach unten stattfinden und man muss alsdann die chemische Zersetzung einer solchen abgeflossenen Parthie in der porösen Hülle des darunter liegenden Erzstückes suchen und ebenso die Bildung von *Tazzoni* in diesem. Dass dies in der That der Fall sei, davon habe ich mich an Stücken, wie sie eben angebrochene Rösthaufen darbieten, überzeugt. Man findet oft zwei Erzstücke nach dem Rösten, also zwei fertige Röstknoten zusammengekittet durch eine geschmolzene schwarze Masse. Diese ist der Rückstand von schmelzenden Schwefelmetallen, welche *Tazzoni* zu bilden im Begriff waren, aber nicht bis in das Innere des darunter liegenden Erzstückes einzudringen vermochten, entweder wegen Temperaturverminderung oder wegen partieller zu weit gegangener Oxydation auf ihrem Wege. Bisweilen findet man andererseits kleine Röstknoten; diese zeigen auch, wenn sie zufälliger Weise vielleicht starkem Luftzutritt ausgesetzt waren, die Bildung der *Tazzoni* gar nicht, sie sehen aus wie die gewöhnlichen Röstknoten unserer Kupferkiese und gehören dann mit in die Kategorie der kupferarmen äussern Hülle der *Tazzoni*.

Eine Unterstützung der obigen Ansicht über die Entstehung der *Tazzoni* findet man auch in der Lage derselben. Sie nehmen meistens den untern Theil des Innern vom Röstknoten ein, selten die Mitte.

LVIII.

[eber Meteoreisen in der Nähe des Lö-wenflusses (Gross-Namaqualand, Süd-Afrika) und die Entdeckung des Kalium im Meteoreisen.

Von

Shepard.

(Sill. Amer. Journ. Vol. XV, 1.)

Das Meteoreisen kam vom Cap der guten Hoffnung durch n. Gill für Hrn. Gibbs nach London; letzterer übergab es of. Pennaut und dieser an Shepard. Es wiegt 178 Pfund, ırde auf einem Thonlager nahe beim Löwenfluss neben mehren für den Transport zu schweren Massen gefunden, und ist t Ausnahme zweier unbedeutender Streifen (anscheinlich durch ıe Säge verursacht) und eines kleinen am breitern Ende fehnden Stückes so unversehrt, wie ein aus dem Modell genomenes frisches Gussstück. Hr. Gibbs bemerkt, dass das abeschnittene Stück von den Namaquas zur Verfertigung von feilspitzen und Hassagais benutzt sei, und man bemerke auch ie Spuren von zwei oder drei verunglückten Versuchen des ıbschneidens auf der Oberfläche.

Die Kiste, in welcher das Stück transportirt war, enthielt inige Bruchstücke des Thonlagers der Fundstätte. Der Thon ıt ein harter Mergel mit Klüften von Schwefelkies, welcher die telle von fossilen Muscheln einzunehmen scheint; er gehört ahrscheinlich zur tertiären Formation. Da die Meteormasse ne sehr saubere und fast unoxydirte Oberfläche hat, so muss e entweder sehr neu gefallen oder in dem Lager eingebettet ɪgen Oxydation geschützt gewesen sein.

Die äussere Gestalt des Meteoreisen gleicht der eines Pferde-ɪpfes und bietet ein merkwürdiges Beispiel zweiseitiger Symetrie ır, indem auch die Eindrücke auf beiden Seiten in parellelen eihen oder Curven sich vorfinden. Es misst $19\frac{1}{2}$ Zoll in der änge, 12 in der Tiefe und $13\frac{1}{2}$ in der Breite. Die Ränder

der Vertiefungen sind abgerundet und auf der ganzen M
findet sich kein scharfer Winkel oder scharfe Ecke; auch l
Kruste ist vorhanden. Die Farbe ist schwärzlich eisengrau,
mischt mit ockerbraunen Flecken. Mit einem Stab oder l
mer angeschlagen giebt das Stück einen eigenthümlichen
genden Ton, der sich auch an einigen andern bedeutenden
teoreisenstücken bemerklich macht.

Ein Stück von 120 Grains, abgesägt an dem breiteren l
wo die Eingebornen schon etwas abgemeisselt hatten, zeigt
weiches, homogenes, dichtes und kaum krystallinisches
von 7,45 spec. Gew. Die frische innere Fläche dieses St
zeigte beim Anätzen viel Aehnlichkeit mit den Widm
stätt'schen Figuren der Meteoriten von Lenarto und Ellnb
Es ist nicht passiv, wie Wöhler am Meteoreisen von Teness
andern beobachtete, sondern fällt sogleich Kupfer aus Kup
triol; es löst sich leicht und schnell in Salzsäure unter
wickelung von Wasserstoff, welches fast denselben Geruc
das aus reinem Eisen entwickelte hat. In Königswasser l
sich ohne irgend einen Rückstand. Die Analyse ergal
100 Theile:

	Nickel	6,70
Eisen mit Spuren von	Phosphor, Schwefel, Zinn, Kalium	93,3

Das Kalium zeigte sich an einer Stelle, welche der l
trocknen Luft ausgesetzt am befeuchteten Reagenspapier so
die alkalische Reaction hervorbrachte.

***Kalium im Meteoreisen von den Ruff-Bergen*, *Süd
rolina*.** Dieses Eisen stammt aus der Nachbarschaft von Le
ton, nicht aus den Bergen in Newberry. Die Oberfläch
55 Pfund schweren Masse rostet an einem Rande sehr s
bis zur Tiefe von nahe 2 Zoll, selbst wenn sie mit tro
Luft in Berührung ist, und zieht dann gleichzeitig Wasse
während der übrige polirte Theil glänzend bleibt. Curcu
pier wird an der feuchten Stelle sofort gebräunt. Dass dies
kalische Reaction von einem fixen Alkali herrührt, bewie
ieit derselben an Stücken, die vorher bis zur Rot

erhitzt waren. Ob das Alkali Kali oder Natron sei, ist unbestimmt, für ersteres spricht die starke Wasseranziehung nach der Oxydation. Die Weichheit und Hämmerbarkeit des Eisens ist auch in manchen Theilen abweichend.

Der Verf. stellt die Frage: waren die Höhlungen in den Meteoriten von Burlington, Lenarto, Murfreesboro' u. a. ursprünglich leer? oder wenn nicht, womit waren sie ausgefüllt.

Bei Gelegenheit dieser Entdeckung von Kali im Meteoreisen berührt der Verf. noch einmal die Ansicht H. Davy's über die Vulkane.

Die bis jetzt in den Meteoriten gefundenen Körper in unverbundenem Zustand sind: Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zinn, Chrom, Arsenik, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff.

LIX.

Untersuchungen über das Wismuth.

Von

R. Schneider.

(Pogg. Ann. LXXXVIII, 45.)

Der Verf. hat eine Reihe ausführlicher Untersuchungen über das Wismuth unternommen, von denen er im vorliegenden Aufsatz zuerst die Darstellung des *Wismuthoxyduls* und einiger Verbindungen desselben mittheilt. Nachdem er vergeblich versucht hatte, jene Oxydationsstufe des Wismuths durch Erhitzen von weinsaurem Wismuthoxyd oder dessen Doppelsalzen oder von schwefelsaurem Wismuthoxyd-Kali im Wasserstoffstrom darzustellen, indem aus den weinsauren Salzen das Oxyd grösstentheils zu Metall, aus dem schwefelsaurem Doppelsalze zu Oxydul und Schwefelmetall reducirt wird, nachdem er ferner die Arppe'sche Methode der Reduction durch Zucker auf eine Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd-Kali unanwendbar gefunden, weil sich dabei das Oxyd jedesmal zu Metall reducirt, ist es ihm zunächst durch eine sehr mühsame und complicirte, später auch durch

eine etwas einfachere Methode gelungen, zinnsaures Wismuthoxydul und aus diesem das Oxydul darzustellen. Die umständlichere Art der Darstellung ist folgende: man bereitet sich eine Auflösung von weinsaurem Wismuthoxyd-Kali, die neutral oder nur schwach alkalisch ist, indem man neutrales weinsaures Wismuthoxyd, dessen Darstellung weiter unten genauer beschrieben werden soll, mit so viel Kali versetzt, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Diese Lösung vermischt man mit einer Lösung von weinsaurem Zinnoxydul-Kali, welche aus 1 Th. krystallisirtem frisch bereitetem Zinnchlorür und 3 Th. Weinsäure bereitet und mit so viel Kali versetzt ist, bis sie gegen Pflanzenpigmente neutral sich verhält. Das Verhältniss, in welchem beide Lösungen mit einander zu mischen sind, ist auf 1 Aeq. Zinnoxydul wenig mehr als 1 Aeq. Wismuthoxyd, d. h. auf 100 Th. weinsaures Wismuthoxyd (im Wasserbade getrocknet) 1 Th. Zinnchlorür, und die Verdünnung ist am zweckmässigsten so, dass in ungefähr 150 Th. des Gemisches 1 Th. Wismuthoxyd enthalten ist. Man erwärmt die Flüssigkeit bis nahe zum Kochen, wobei ein brauner Niederschlag, aus Wismuthoxydul, Zinnsäure und Weinsäure (vielleicht auch Kali) bestehend, sich abscheidet, und löst durch vorsichtigen Zusatz von Kali diesen Niederschlag wieder auf. Die intensiv dunkelbraune kochende Lösung wird dann mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron*) versetzt, das ausgeschiedene braune voluminöse Pulver mit heissem Wasser und etwas Kali übergossen, dann wieder mit kohlensaurem Natron gekocht und diese Operation so lange wiederholt, bis der Niederschlag keine Spur von Weinsäure mehr enthält. Er besteht dann aus *basisch zinnsaurem Wismuthoxydul*, die Analyse ergab für 100 Th. der wasserfreien Verbindung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Atme.	berechn.
Zinn	17,81	15,71	17,34	16,58	16,89	19,16	1	19,46
Wismuth	71,35	73,47	72,79	72,59	72,85	69,80	2	69,79
Sauerstoff	10,84	10,47	10,12	10,47	10,34	10,83	4	10,75

*) Man kann auch statt dessen andere Salze zur Verdrängung des Niederschlags anwenden, z. B. Chlornatrium (wie zu dem in Analyse 5 und 6 gebrauchten) oder schwefelsaures Natron (wie zu dem in Analyse 3 und 4 gebrauchten). Die Schwankungen im Gehalt der beiden Metalle bei den Analysen rühren wohl von der ungleichen Einwirkung des in den Waschwässern anzuwendenden Kalis auf die Zinnsäure her.

Die im Vacuum oder bei 100° getrocknete Substanz verlor im schwachen Glühen 15,07 p. C. Wasser = 6 Atome und die Zusammensetzung ist demnach $\ddot{B}i\ddot{S}n + 6\dot{H}$. Das Salz ist hart, glasartig, dunkelbraun, oxydirt sich nach und nach an der Luft höher, lässt sich im wasserhaltigen Zustand durch Salpetersäure leicht zersetzen, im geglühten Zustande nur unvollkommen. Die Analyse geschah so, dass im Kohlensäurestrom durch Glühen das Wasser entfernt, im Wasserstoffstrom die Reduction bewerkstelligt und aus dem Rückstand mit Salpetersäure das Wismuth ausgezogen wurde.

Behandelt man eine sehr verdünnte Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd-Kali mit einer entsprechenden Lösung von Zinnsesquioxydul, welche man aus gleichen Aeq. weinsaurem Zinnoxydul- und weinsaurem Zinnoxyd-Kali darstellt, so erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche, durch Weinsäure zuvor beinahe neutralisirt, beim Zusatz von Salzen (Kochsalz oder kohlensaurem Natron) und unter Kochen eine der oben erwähnten Verbindung ähnliche abscheiden lässt, die in 100 Th. aus

	1.	2.	Atome.	berechnet nach
Zinn	28,69	28,47	2	31,18
Wismuth	56,96	58,49	2	56,02 $\ddot{B}i\ddot{S}n_2$
Sauerstoff	13,15	13,04	6	12,90

bestand und 9,4 p. C. Wasser enthielt. Diese Zusammensetzung entspricht am nächsten dem *neutralen zinnsauren Wismuthoxydul* mit 4 Atomen Wasser $\ddot{B}i\ddot{S}n_2 + 4\dot{H}$

Im ungeglühten feuchten Zustande löst sich das zinnsaure Wismuthoxydul in Weinsäure und überschüssigem Kali zu einer braunen Flüssigkeit, die sich an der Luft bald entfärbt und dann nur Wismuthoxydsalz enthält. Ist es aber einmal getrocknet, dann löst es sich nur noch in mässig verdünnten Mineralsäuren.

Die innigere Verbindung, welche beim Trocknen des Salzes zwischen Zinnsäure und der Basis einzutreten scheint, ist wohl die Ursache, dass aus dem getrockneten Pulver durch Kali sich die Zinnsäure nicht völlig abscheiden lässt. Man erhält aber das *Wismuthoxydul* aus einem auf andere Weise dargestellten zinnsauren Wismuthoxydul. Wenn man nämlich eine verdünnte Auflösung von Zinnchlorür in Kali (in 50—60 Th. Wasser 1 Th. Zinnchlorür) in eine möglichst wenig kalische Lö-

sung von weinsaurem Wismuth (300 Th. Wasser auf 1 Th. Wismuthoxyd) in einem dünnen Strahl hineingiesst und fortdauernd umschüttelt, so erhält man eine braune Lösung, aus welcher sich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (50 Th. Wasser auf 1 Th. Schwefelsäure), bis zur eben sauren Reaction ein dunkelbrauner voluminöser Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird, nachdem die Flüssigkeit abgegossen ist, in Kali gelöst, mit kohlensaurem Natron behandelt, bis die Weinsäure fast völlig entfernt ist — alles dies ohne Erwärmen — und endlich mit Wasser ausgewaschen und durch concentrirte Kalilösung von der Zinnsäure befreit, so viel als dies angeht. Man erreicht es am besten in einer mässigen Wärme von 40° C., wobei der Rückstand schwarzgrau und krystallinisch wird. Während der Darstellung muss die Luft möglichst abgeschlossen werden, weil er sich sonst leicht höher oxydirt. Er besteht (im Kohlensäurestrom getrocknet und im Wasserstoffstrom reducirt oder durch Glühen in Oxyd verwandelt) in 100 Th. aus

	1.	2.	3.	4.	5.	6,	Mittel.
Wismuth	93,48	91,76	92,26	92,34	92,12	92,27	92,37
Sauerstoff	6,52	8,24	7,74	7,66	7,88	7,73	7,63

und entspricht der Formel $\ddot{\text{Bi}}$, welche verlangt

Wismuth	2600	92,857	p. C.
Sauerstoff	200	7,143	„

Das erhaltene Oxydul ist aber ungemein schwierig oder gar nicht vollkommen rein darzustellen, wie aus den Analysen erhellt, von denen 1 etwas Wismuth, 2—6 etwas Wismuthoxyd beigemengt enthielten. Dennoch ist jenes krystallinische schwarzgraue Pulver eine eigenthümliche Oxydationsstufe, es kann, einmal abgeschieden, durch stärkere Säuren nicht wieder aufgelöst werden, sondern zerfällt dabei, wie Suboxyde, in Metall und Oxyd. Es nimmt im feuchten Zustande an der Luft schnell Sauerstoff auf, verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu gelbem Oxyd und verwandelt sich beim Glühen in Kohlensäuregas in ein krystallinisches hellgraues Pulver, welches dann an der Luft sich nicht mehr verändert.

Man kann diese Oxydationsstufe bequemer und reiner erhalten, wenn ein Gemisch der schwach sauren Lösungen von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in eine mässig verdünnte Kali-

lösung (1 Th. Kali auf 16 Th. Wasser) eingegossen werden, so dass Kaliüberschuss vorhanden ist. Es fällt Wismuthoxydul mit wenig Zinnsäure verbunden, nieder und aus dem braunen voluminösen Niederschlage lässt sich durch Behandlung mit concentrirter Kalilösung die Zinnsäure bis auf Spuren vom Wismuthoxydul abscheiden. Man erhält schliesslich ein schwarzgraues mehr oder weniger krystallinisches Pulver, dessen Analyse noch besser mit der theoretischen Berechnung nach obiger Formel übereinstimmt als das früher erwähnte. Der Verf. erhielt im Mittel aus fünf Versuchen als procentige Zusammensetzung 92,78 Th. Wismuth und 7,22 Th. Sauerstoff. Sowohl das auf die letztere als auch auf die zuerst angeführte Weise gewonnene Wismuthoxydul enthält stets etwas Wasser, im Durchschnitt 1 p. C. Will man dies als zur Zusammensetzung gehörig betrachten, so beträgt dies $^1/_4$ Aq., d. h. $4\dot{\text{Bi}} + \dot{\text{H}}$.

Schliesslich wollen wir die Darstellung und Untersuchung des *neutralen weinsauren Wismuthoxyds* erwähnen, dessen sich S. bei der Bereitung der vorerwähnten Verbindungen bediente. Vermischt man eine mässig concentrirte heisse Lösung von 5 Th. Wismuthoxyd in Salpetersäure mit einer concentrirten heissen Lösung von 4 Th. Weinsäure in Wasser, so scheiden sich beim Erkalten kleine glänzende Krystalle aus, die mit verdünnter Weinsäurelösung gewaschen, gepresst und getrocknet, 9,12 p. C. Wasser enthielten und bei 100° getrocknet in 100 Th. folgende Zusammensetzung besassen:

						Mittel.
Wismuthoxyd	—	52,42				52,42
Kohlenstoff	—	—	16,28	17,09	16,96	16,77
Wasserstoff	—	—	1,36	1,42		1,39
Sauerstoff	—	—	27,13*)	28,48*)		27,80
Wasser	2,02	—	2,42	2,33		2,26

Dies entspricht der Formel $\dddot{\text{Bi}}\,(C_4H_2O_5)_3 + \dot{\text{H}}$, welche verlangt:

$\dddot{\text{Bi}}$	52,84
C	16,40
H	1,37
O	27,33

*) Aus dem Verlust.

Der Verlust von 9,12 p. C. Wasser entspricht nahezu 5 Aequiv., das lufttrockne Salz besteht also aus $\dddot{\bar{B}}i\bar{T}_3 + 6\dot{H}$, von dem Wasser entweichen 5 Aequiv. bis 100° und das letzte Aequiv. bis 160°.

LX.
Mineralogische Mittheilungen.

Von

Meneghini.

Prof. Pechi hat eine Anzahl toscanischer Mineralien analysirt (Sillim. Am. Journ. Vol. XIV, p. 60), und folgende Resultate erhalten.

1. Bleiglanz: a, grobkörnige Varietät von Bottino bei Seravezra; b, c, feinkörnige Var. ebendaher; d, feinkörnige von Argentiera in Val di Castello; e, Octaëder ebendaher, spec. Gew. 6,932.

	a.	b.	c.	d.	e.
S	12,84	15,245	15,503	16,780	15,62
Pb	80,70	78,238	78,284	72,440	72,90
Sb	3,307	4,431	2,452	4,308	5,77
Fe	1,377	1,828	2,811	1,855	1,77
Cu	0,44	Spur	—	4,251	1,11
Zn	0,024	—	—	—	1,33
Ag	0,325	0,485	0,560	0,650	0,72
	99,013	100,227	99,610	100,284	99,22

2. Fahlerz von Angino (Val di Castello) in feinen Krystallen.

S	24,1413
Sb	26,5246
Cu	37,7172
Zn	6,2311
Hg	3,0313
Fe	1,6360
Ag	0,4500
	99,7309

3. Federerz, Heteromorphit, Boulangerit, Jamesonit und Meneghinit von Bottino: a, haarförmiger; b, nadelförmiger Heteromorphit; c, dichter; d, nadelförmiger Boulangerit; e, haarförmiger Jamesonit; f, Meneghinit.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
S	18,395	19,250	17,994	17,822	20,5335	17,522
Sb	30,186	29,244	26,085	26,740	32,1576	19,284
Pb	47,681	49,311	53,154	55,390	43,3830	59,214
Cu	1,110	2,000	1,242	1,250	1,2453	3,540
Zn	1,085	0,211	1,407	0,085	1,7356	—
Fe	0,255	—	0,350	0,230	0,9450	0,344
	98,712	100,016	100,232	101,517	100	99,904

Diese Zahlen führen nahe zu der Formel des Boulangerit $3PbS + SbS_3$. Der Jamesonit gleicht äusserlich dem Heteromorphit aber seine Formel ist die des Jamesonit $3PbS + 2SbS_3$. Meneghinit ist eine neue Species, dicht faserig, sehr glänzend, von 2,5 Härte und der Formel $4PbS + SbS_3$.

4. *Kupferglanz.* a und b von Monte Catini, c und d von Monte Vaso e auf dem S. Biogio

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
S	20,50	17,631	15,734	15,480	24,525	15,977
Cu	76,54	63,864	58,500	57,785	40,893	31,437
Fe	1,75	2,426	1,450	1,333	15,828	8,856
$\overline{Fe}$	—	15,750	24,125	25,000	—	—
Gangart	—	—	0,125	—	17,935	42,120
	98,49	99,671	99,934	99,598	99,181	98,390

5. *Kupferkies und Erubescit.*

		S	Cu	Fe	Gangart	
Kupferkies						
a,	von Castellina Morit.	30,072	27,540	38,800	3,450	= 99,862
b,	„ le Capanne Vecchie	30,348	18,008	43,336	8,624	= 100,316
c,	„ Val Castrucci	35,617	34,091	30,292	—	= 100,000
d,	„ Ferriccio	41,306	15,960	38,484	4,250	= 100,000
e,	„ Mte Catini	36,155	32,788	29,750	0,863	= 99,556
f,	„ Riparbolla	30,092	27,540	38,832	3,250	= 99,714
g,	„ Campiglia	34,030	31,300	34,670	—	= 100,000
Erubescit						
h,	von Mt. Catini	24,926	55,880	18,028	—	= 98,834
i,	„ „	23,363	59,472	13,868	2,250	= 98,954
k,	„ „	23,415	59,672	13,868	2,687	= 99,642
l,	„ Miemo	23,983	60,160	15,088	—	= 99,231
m,	„ Ferriccio	24,700	60,007	15,889	—	= 100,296
n,	„ Castagno	24,108	52,288	18,192	4,748	= 99,336
o,	„ Rocca a Silleno	20,015	46,700	13,700	18,350	= 98,765
p,	„ L'Impruneta	21,044	46,300	15,600	16,500	= 99,444
q,	„ Mt. Castelli	22,031	58,276	12,134	7,560	= 100,001
r,	„ le Capanne Vecchie	18,088	45,138	11,125	25,750	= 100,093

6. *Ziegelerz.* Das von Elba ist in Würfeln krystallisirt, mit häufigen Pseudomorphosen von Malachit.

		Cu	O	
a,	von le Cappanne Vechie	88,78	11,22	
b,	„ Elba	86,12	10,88	gemischt mit 3,00 metallischem Kupfer.

7. *Weisspiessglanerz* von Pereta mit Stibin in dünnen nadelförmigen Krystallen.

Sb	78,830
O	19,470
Fe	1,250
Gangart	0,750
	100

8. *Marmatit* von Bottino a, in schönen Tetraedern, b, dicht.

	a.	b.	
S	32,117	33,653	
Zn	50,901	48,110	
Fe	11,441	16,232	= Zn }
Cd	1,226	Spuren	Cd } S.
FeS_2	0,750	—	Fe }
	96,435	97,995	

Auf ihm befindet sich wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Franklinits, welches aus 31,725 $\dot{Zn}$, 47,45 $\dddot{Fe}$ und 20,825 $\dot{H}$ besteht.

9. *Chromeisenstein* von Volterra enthielt $\dddot{Cr}$ 42,130 $\dot{Fe}$ 33,933 $\dddot{Si}$ 4,750 $\dddot{Al}$ 19,835.

10. *Chromsilicat* (Wolchonskoit?) enthielt $\dddot{Si}$ 28,357 $\dddot{Cr}$ 8,112 $\dddot{Al}$ 41,333 $\dot{H}$ 22,750.

Ein Thon in der Nähe Volterras bestand aus $\dddot{Al}$ 63,158 $\dddot{Fe}$ 8,183 $\dddot{Cr}$ 5,770 $\dddot{Si}$ 5,925 $\dot{H}$ 19,266.

Die drei letztgenannten Substanzen scheinen aus Zersetzung des Augits von Euphotid entstanden zu sein, da, wo Schwefelexhalationen (Soffioni) stattfanden, von denen man noch Anzeichen wahrnimmt.

11. *Caporcianit*, monoklin. M : T = 131° M : T über $\bar{a}$ = 150°. Spaltbarkeit P u. T u. M. Farbe fleischroth. Glanz perlig. Flächen M gestreift. Härte 3,5. Spec. Gew. 2,470. Besteht aus

$\dddot{Si}$	52,015
$\dddot{Al}$	22,833
$\dot{Ca}$	5,675
$\dot{Mg}$	1,114
$\dot{K}$	1,112
$\dot{Na}$	0,250
$\dot{H}$	13,168
	100,197

Formel $2\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}_2\dddot{Si}_3 + 6\dot{H}$.
oder $\dot{Ca}_2\dddot{Si}_3 + 2\dddot{Al}\dddot{Si} + 6\dot{H}$.

Löst sich leicht in Säuren unter Gallertbildung. Findet sich Geoden im rothen Gabbro des Mt. Caporciano bei L'Impruto, begleitet von Calcit und bisweilen von Kupfer.

12. Pikranalcim, monometr. Spallbarkeit deutlich kubisch. rte 5. Spec. Gew. 2,257. Glasglanz. Farblos bis fleischth. Löst sich in Säuren, die Lösung giebt mit Kali einen ckigen Niederschlag, der mit Kobaltsalz vor dem Löthrohr ıu wird. Vorkommen: in Geoden des rothen Gabbro oder f Ablösungsflächen zwischen Gabbro und Ophiolit, begleitet on Calcit, Caporcianit und Pikrothomsonit. Besteht aus

	1.	2.
$\dddot{Si}$	59,347	58,875
$\dddot{\bar{Al}}$	22,083	22,083
$\dot{Mg}$	10,250	10,00
$\dot{Na}$	0.450	0,450
$\dot{K}$	0,015	0,015
$\dot{H}$	7,650	7,688
	99,795	99,111

Formel $\left.\begin{matrix}\dot{K}\\ \dot{Na}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}3\dddot{Si}_2+3.\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_2+6\dot{H}.$

13. Pikrothomsonit, trimetr. Härte = 5. Spec. Gew. ,278. Perlglanz, weiss. Brüchig, in dünnen Stücken, durchichtig. Löst sich selbst in kalten Säuren und gelatinirt. chmilzt unter Aufbrausen zu weissem Email. Vorkommen: im othen Gabbro mit Pikranalcim und Caporcianit. Zusammenetzung:

$\dddot{Si}$	40,356
$\dddot{\bar{Al}}$	31,251
$\dot{Ca}$	10,993
$\dot{Mg}$	6,265
$\dot{Na}$ u. $\dot{K}$	0,285
$\dot{H}$	10,790
	99,940

Formel $2.\left\{\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\end{matrix}\right.\dddot{Si}+5\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}+9\dot{H}.$

14. Portit, trimetr., spaltbar nach den Flächen eines ıombischen Prismas von 120°. Härte 5. Spec. Gew. 2,4. /eiss, undurchsichtig, glasglänzend. Löst sich in Säuren und elatinirt. Schmilzt zu einem milchweissen Email. Zusammenetzung:

$\dddot{Si}$	58,125
$\bar{\dddot{Al}}$	27,500
$\dot{Ca}$	1,759
$\dot{Mg}$	4,873
$\dot{Na}$	0,157
$\dot{K}$	0,100
$\dot{H}$	7,917
	100,431

Formel $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3\\ \dot{Ca}_3\end{matrix}\right. \dddot{Si}_2 + 4\bar{\dddot{Al}}\dddot{Si}_2 + 7\dot{H}$.

Stimmt am besten mit der Zusammensetzung des Magnesia-Harmotoms; aber wegen des abweichenden Wassergehaltes ist dem Mineral ein besonderer Name gegeben und zwar zu Ehren des Hrn. Porte, der sich um das Bergwesen in Toscana sehr verdient gemacht.

15. Sloanit, trimetr. spaltbar nach allen Flächen eines rhombischen Prismas. M:M = 75° und 105°. Härte 4,5. Spec. Gew. 2,441. Weiss, undurchsichtig, perlglänzend. Löst sich in Säuren und gelatinirt. Schmilzt zu weissem Email. Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	42,187
$\bar{\dddot{Al}}$	35,000
$\dot{Mg}$	2,670
$\dot{Ca}$	8,119
$\dot{Na}$	0,250
$\dot{K}$	0,030
$\dot{H}$	12,500
	98,756

Formel $\left.\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\end{matrix}\right. \dddot{Si}_2 + 6\bar{\dddot{Al}}\dddot{Si} + 12\dot{H}$.

Ist nach Hrn. Sloane, Eigenthümer der Gruben von Mt. Catini benannt.

16. Schneiderit, undeutlich strahlig-blätterig, weiss, undurchsichtig. Löst sich in Säuren und gelatinirt. Schmilzt zu einem blauen Email. Findet sich im rothen Gabbro mit Humboldtit (?). Besteht aus

$\dddot{Si}$	47,794
$\bar{\dddot{Al}}$	19,382
$\dot{Ca}$	16,765
$\dot{Mg}$	11,029
$\dot{K}$ u. $\dot{Na}$	1,621
$\dot{H}$	3,409
	100,

Formel 3. $\left.\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\end{matrix}\right. \dddot{Si}_2 + \bar{\dddot{Al}}_3\dddot{Si}_2 + 3\dot{H}$.

Ist nach Hrn. Schneider, Director der Gruben von Mt. Catini benannt.

17. *Savit*, dimetr., sehr zarte nadelförmige rectang. Prismen, farblos, durchsichtig. Härte 3,2. Spec. Gew. 2,450. Löslich in Säuren. Schmilzt nur sehr schwer. Vorkommen im rothen Gabbro mit Pikranalcim. Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	49,167
$\overline{\dddot{Al}}$	19,663
$\dot{Mg}$	13,500
$\dot{Na}$	10,520
$\dot{K}$	1,230
$\dot{H}$	6,575
	100,675

Formel $\left.\begin{matrix}\dot{K}_3\\ \dot{Na}_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}_2 + \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

oder $\left.\begin{matrix}\dot{K}_3\\ \dot{Na}_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si} + \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si}_2 + 2\dot{H}$.

18. *Humboldtit* (Datolith), monokl. Löst sich in Säuren und gelatinirt. Schmilzt leicht. Vorkommen mit Schneiderit und Apophyllit in Geoden des rothen Gabbro, ähnlich dem Vorkommen auf der Seisser Alp. Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	37,500
$\overline{\dddot{Al}}$	0,852
$\dot{Ca}$	45,341
$\dot{Mg}$	2,121
$\dddot{B}$	22,033
$\dot{H}$	11,562
	99,409

Formel $(2\dot{Ca}_3\dddot{Si}_4 + 3\dot{Ca}\dddot{B}) + \dot{Mg}\dot{H}_2$.

LXI.

Ueber die Einwirkung des Jods auf Phosphor.

Von

B. C. Brodie.

(*Quat. Journ. of the Ch. Soc. Vol. V, p. 290.*)

In der Absicht, Aufklärung über die Umwandlung der Körper in isomere Zustände Aufschluss zu erlangen, stellte B. einige Versuche mit Phosphor an, namentlich über die Einwirkung des Jods auf denselben. Wegen der bekannten heftigen Reaction, die beim Zusammenbringen des geschmolzenen Phos-

phors mit Jod eintritt, ist es besser beide in Schwefelkohlenstoff zu lösen. Dampft man solche Lösung zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus, so erhält man ein rothes Pulver, welches wie die allotropische Modification des Phosphors aussieht, aber noch Jod enthält, und zwar unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es bildet sich also eine Jod-Phosphor-Verbindung, die schwer rein und nach den Versuchen von B. auch schwer von gleicher Zusammensetzung zu erhalten ist. Denn als die Lösung der beiden Metalloide in Schwefelkohlenstoff bis 100° C. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurde, bildete sich ein reichlicher rother Niederschlag, der zwar alles Jod, aber, je nachdem die gleichzeitig angewendete Menge des Phosphors grösser oder kleiner war, mehr oder weniger Phosphor enthielt. Nahm man z. B. 12 Aeq. Phosphor auf 1 Aeq. Jod, so enthielt das Product 68 p. C. Phosphor, bei 10 Aeq. Phosphor auf 1 Jod 66 p. C., bei 4 Aeq. Phosphor auf 1 Aeq. Jod 60 p. C., bei 2½ Aeq. Phosphor auf 1 Aeq. Jod 58 p. C. und bei 1 Aeq. Phosphor auf 1 Aeq. Jod 54,5 p. C. Phosphor. Dabei kommt es aber ausserdem auf die Länge der Zeit an, welche der Einwirkung gegönnt war, wiewohl die Masse eine weit grössere Rolle spielt. Das Product ist augenscheinlich eine bestimmte Jodverbindung des Phosphors, vermischt mit verschiedenen Mengen des allotropischen Phosphors; beide sind wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht von einander zu trennen. Kaltes Wasser wirkt nicht darauf, siedendes Wasser zersetzt die Verbindung, bei Anwendung von Kali entwickelt sich Phosphorwasserstoff, siedende Sodalösung zersetzt zwar das Jodid und wirkt nicht merklich auf den Phosphor ein, aber kleine Mengen Jods bleiben immer beim Phosphor zurück; eine Probe der letztern Art liefert 94,9 p. C. Phosphor.

Erhitzt man die Verbindung in einer engen Röhre, so scheint sie unverändert über zu destilliren; sie verhält sich gan wie Arsenik, sublimirt ohne vorher zu schmelzen, und stellt ei Sublimat von schwarzen dünnen Blättern mit halb metallische Glanz dar. Aber sie bleibt wirklich nicht unverändert, sonde zersetzt sich, denn eine Substanz, die 67,3 p. C. Phosphor en hielt, lieferte bei der ersten Destillation ein Product mit 89 p. C. und bei der zweiten Destillation ein Product 95,5 p. Phosphor. Dabei bildete sich das gewöhnliche Phosphorjod und allotrop hosphor.

Es schien also eine geringe Menge Jod oder Phosphorjodid eine beträchtliche Quantität Phosphor in die allotropische Modification umwandeln zu können. Dies wurde auch durch anderweitige Versuche bestätigt: 16,9 Grains gewöhnlicher Phosphor wurden in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Röhre geschmolzen, mit 0,64 Gr. Jod vermischt und nun verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das Jod löste sich und zwar mit schwach rother Färbung, bei 100° wurde die Farbe tief roth, bei 120—130° setzte sich ein scharlachrothes Pulver an die Wände der Röhre, unter 140° war die ganze Masse flüssig, bei ungefähr 200° trat eine starke Explosion ein, welche den die Röhre verschliessenden Kork wegschleuderte, die Substanz war ohne wesentlichen Verlust an verschiedenen Stellen zerrissen und Spuren des gewöhnlichen Phosphors an die Wände destillirt. Fast der ganze Phosphor war in die allotropische Modification übergegangen.

Bei Versuchen, welche die Grenze der Einwirkung des Jods ermitteln sollten, wurde auf die eben erwähnte Weise 1 Aeq. Jod mit 100, 200, 500 und 1000 Aeq. Phosphor behandelt und es fand sich, dass von den 100 Aeq. Phosphor ein Mal 78, ein anderes Mal 94 Aeq., von den 200 Aeq. Phosphor ungefähr 115 Aeq., von den 500 Aeq. Phosphor 257, von den 1000 Aeq. 395 in die allotropische Modification übergegangen waren. Die Quantität aber variirt mit der Zeit und man kann für die Einwirkung des Jods nicht wohl eine Grenze festsetzen.

In einer Flasche, durch welche fortdauernd ein Strom Kohlensäure geht, und in welcher das Jod nach und nach in den geschmolzenen Phosphor eingetragen wird, kann man 30 Grm. Phosphor ohne Gefahr verarbeiten. Nach der Explosion ist das Product der Einwirkung eine harte schwarze Masse von halbmetallischem Glanz, die ein rothes Pulver beim Zerreiben giebt.

Wird Phosphor in einer langen Verbrennungsröhre mit ungefähr 3,8 p. C. Jod geschmolzen und dann bis 200° in einem Sandbad erhitzt, so kann man die Umwandlung des Phosphors verfolgen. Es findet so heftige Wärmeentwicklung dabei statt, dass das Product in eine Reihe fester Ringe aufbricht. Erhitzt man dann die Verbrennungsröhre vor dem Phosphor stark zur Rothgluth und destillirt letzteren, so findet man am andern Ende eine harte schwarze Masse verdichtet, die nur Spuren des ge-

zersetzt sich diese in ein flüchtiges Jodid unter Bildung von allotropischem Phosphor. Das flüchtige Jodid wirkt dann auf ähnliche Art auf einen weitern Antheil Phosphor u. s. w. Die Zeit, in welcher hauptsächlich die Umwandlung des Phosphors vor sich geht, scheint der Augenblick seiner zweiten Verbindung mit dem Jod zu sein.

Analoga zu dieser Umwandlung findet man in dem Schwefel aus dem durch Ammoniak zersetzten Schwefelchlorid und in dem aus Selenkalium oder Selenchlorid durch Wasser abgeschiedenen Selen.

LXII.
Ueber die im Ackerboden eingeschlossene Luft.

Von

Boussingault und **Léwy.**

(*Compt. rend. XXXV*, 765.)

Wenn die organischen Substanzen den vereinigten Einflüssen der Luft, Feuchtigkeit und einer geeigneten Temperatur ausgesetzt sind, so erzeugen sie Kohlensäure, Wasser, und, sind sie stickstoffhaltig, Ammoniak. Werden sie in einem hinreichend lockern Boden vergraben, so ist ihre Verbrennung so offenbar, dass in heissen Ländern ein im Grunde reicher Boden oft so weit verarmt, dass er ohne Vermittelung des Düngers keine Ernten zu erzeugen im Stande ist. Wenn es wahr ist, dass feuchte Dammerde sich bei Abwesenheit der Luft erhält, ohne Veränderung zu erleiden, ohne die geringste Menge von Gas zu entwickeln, so muss im Gegentheil die Gegenwart von Sauerstoff eine rasche Zerstörung bewirken. Diese Zerstörung beweist man in humusreichen Gegenden dadurch, dass man den Dünger durch tiefe und wiederholte Bearbeitungen zu ersetzen bemüht ist. Das Land verarmt allmälig, bis es endlich unfruchtbar wird.

Die Dammerde und der Humus also, die letzten Producte der Verwesung vegetabilischer Substanzen, der Dünger, sind

Quellen von Kohlensäure, und ohne Zweifel muss ein wichtiger Theil der Wirkung des Düngers organischen Ursprungs dieser Entwickelung zugeschrieben werden, sei es, dass das von den Wurzeln absorbirte Gas den pflanzlichen Organismus durchläuft, oder dass es in die Atmosphäre übergegangen durch das Licht unter dem Einfluss der Blätter zersetzt wird, welche den Kohlenstoff assimiliren. Daraus geht hervor, dass die Luft bei ihrem Verweilen im Boden in ihrer Constitution grosse Veränderungen erfährt, da grösstentheils auf Kosten ihres Sauerstoffs Kohlensäure gebildet wird.

Dass die in den Zwischenräumen des Bodens eingeschlossene Luft nicht mehr die Zusammensetzung der normalen Luft haben kann, wird man ohne Bedenken annehmen, ebenso sieht man daraus, in welchem Sinne die Veränderung erfolgen muss; aber wir besitzen jetzt noch keine genaue Kenntniss darüber, was man die *Intensität* dieser Veränderung nennen könnte. Nach der Leichtigkeit zu schliessen, mit welcher man annimmt, dass in einem lockern Boden die Diffusion der Gase erfolge, wird man zu der Meinung veranlasst, dass sie wenig beträchtlich sei. So oft man die Menge Kohlenstoff zu schätzen versucht hat, welche eine Culturoberfläche aus der Atmosphäre schöpft, hat man die aus dem Boden stammende Kohlensäure in Rechnung zu bringen vernachlässigt, und man hat als einzige Basis dieser sehr gewagten Schätzung die sehr geringe Menge Kohlensäure, welche in der Luft enthalten ist, angenommen.

Der Nutzen, welchen die in dem Dünger enthaltenen kohlehaltigen Substanzen haben, die in Humus, Humussäure verwandelt werden können, welche durch langsame Verbrennung zerstört werden, ist so evident, dass jetzt jeder Landwirth den Dünger als unvolkommen betrachten wird, welcher sie nicht enthält. Man kann somit jedes Theilchen des Düngers, des Humus, der Dammerde, als eine beständige Quelle von Kohlensäure betrachten, die sich zwar schwach, aber in hinreichender Menge entwickelt, um die Zusammensetzung der in dem Boden enthaltenen atmosphärischen Luft zu verändern. In dieser unterirdischen Atmosphäre entwickeln sich und leben die Wurzeln, und diese Untersuchungen werden zeigen, dass sie darin assimilirbare Stoffe in bedeutender Menge vorfinden, welche man in den

beiden wesentlichsten Bedingungen der Vegetation, Wasser und Luft, nur in unendlich kleinen Mengen antrifft.

Die sehr einfachen Verfahren zur Gewinnung der Luft in bewohnten Orten, Minen, Gräben u. s. w. waren in den vorliegenden Fällen nicht anwendbar. Eben so wenig konnte man die Luft vortheilhaft austreiben, indem man Erde unter eine umgekehrte und mit Wasser gefüllte Glocke brachte; denn erstlich ist das Gas, welches wir vorzüglich mit Genauigkeit zu bestimmen suchten, löslich, sodann ist es klar, dass, wenn man die Erde ohne jede Vorsichtsmassregel umrührte, man äussere Luft der im Boden eingeschlossenen beimengen würde.

Die Aufgabe, welche so viel als möglich gelöst werden musste, bestand darin, die eingeschlossene Luft äusserst langsam einzusaugen, um das Eindringen der äussern Luft zu verhindern. Der Apparat, dessen wir uns bedienten, erfüllte diese Bedingung; er war so eingerichtet, dass wir über dem Terrain die Kohlensäure mittelst Baryt direct bestimmen und zugleich die Luft sammeln konnten, um sie später im Laboratorium zu analysiren.

Wir haben natürlich nicht versäumt, in der in dem Pflanzenboden eingeschlossenen Luft das Ammoniak zu suchen. Um dieses Alkali zu fixiren, wurde das Barytwasser durch verdünnte ganz reine Salzsäure ersetzt, die man in dem Augenblicke bereitete, als der Apparat in Gang gesetzt wurde. Nachdem nun mindestens 60 Liter eingeschlossene Luft sehr langsam durch die saure Flüssigkeit geleitet waren, wurde sie eingedampft. In zwei in dieser Abhandlung erwähnten Fällen konnte der erhaltene Salmiak gewogen werden; in den meisten Fällen jedoch fanden wir nur Spuren dieses Salzes, Spuren, welche aber hinreichend waren, die beständige Anwesenheit des Ammoniaks in der Luft des Bodens festzustellen.

Versuch No. 1. Luft aus einem frisch gedüngten Boden. Ein leichter sandiger Boden, durch Verwitterung des Buntsandsteins entstanden, in welchem man Kartoffeln erbaut hatte, wurde am 2. September mit halb verwestem Dünger, 600 Ctnr. auf die Hectare gedüngt. Sechs Tage nachher wurde der Apparat auf die Mitte des Feldes gestellt. Die zur Einsaugung der Luft bestimmte Röhre wurde 35 Centim. tief eingesetzt, an einer Stelle, wo die Dicke der Ackerkrume 40 Centim. betrug. Das

Land befand sich in gutem Feuchtigkeitszustande, obwohl es seit drei Wochen nicht geregnet hatte. Der Versuch wurde Mittags begonnen, das Barytwasser trübte sich sehr bald. Nach fünf Stunden war der Niederschlag reichlich genug, um die Einsaugung zu enden.

	In Vol. Lit.	In Gew. Grm.
Bei 0° gemessene Luft, 0,76 M. Druck.	5,221	6,7821
Kohlensaurer Baryt 1,024 Grm. = CO_2	0,119	0,2351
	5,330	7,0171
In 100 Th. der eingeschlossenen Luft CO_2	2,23	3,35

Versuch No. 2. 6 Uhr Abends, als es zu regnen angefangen hatte, wurde an der nämlichen Stelle eine neue Bestimmung der Kohlensäure vorgenommen. Der Aspirator lief Tropfen für Tropfen die ganze Nacht. Der Regen hatte 10 Uhr Abends aufgehört. Den 8. September, 6 Uhr Morgens, stellte sich folgendes Resultat heraus:

	In Vol. Lit.	In Gew. Grm.
Luft bei 0°, 0,76 M. Druck.	9,755	12,6718
Kohlensaurer Baryt 2,043 Grm. = CO_2	0,231	0,4578
	9,986	13,1296
In 100 Th. Luft CO_2	2,31	3,49

Versuch 3. Er wurde an derselben Stelle den 11. Sept. vorgenommen. Während der drei letzten Tage hatte es sehr häufig geregnet. Der Boden war weich, aber seine sandige Natur verhinderte das Wasser, Tümpel zu bilden. Nach dem Durchgange der ersten Luftblasen durch das Gefäss *E* wurde man von der Menge des Niederschlags überrascht und bald vermehrte er sich so, dass es nothwendig war den Versuch zu endigen. Die Aufsaugung, welche Mittags begonnen hatte, wurde um 3½ Uhr geendet.

	In Vol. Lit.	In Gew. Grm.
Luft von 0° und 0,76 M. Druck	2,603	3,3814
Kohlensaurer Baryt 2,494 Grm. = CO_2	0,282	0,5587
	2,885	3,9401
In 100 Th. Luft CO_2	9,78	14,18

Man sieht, dass seit der letzten Beobachtung das Verhältniss der Kohlensäure sich bedeutend vergrössert hat, ohne dass

es möglich wäre zu entscheiden, ob diese Vermehrung eine Folge des häufigen Regens oder des längern Aufenthaltes des Düngers im Boden sei. Diese grosse Menge Kohlensäure veranlasste uns auch zu untersuchen, ob nicht eine Beziehung zwischen ihr und dem Sauerstoff der Luft des Bodens existire.

Wir fanden in 100 Th. der eingeschlossenen Luft:

Sauerstoff	11,47
Stickstoff	88,53

Da dieselbe in 100 Vol. 9,78 Kohlensäure enthielt, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	9,78	20,13
Sauerstoff	10,35	
Stickstoff	79,87	

Die Luft, deren Einwirkung auf den Boden unbestreitbar ist, enthält 20,9 p. C. Sauerstoff. Die Summe des Sauerstoffs und der Kohlensäure, der im Pflanzenboden eingeschlossenen Luft wird nothwendig entweder gleich, oder höher, oder niedriger als 20,9 p. C. sein. Wenn sie gleich ist, so würde man guten Grund haben zu glauben, dass der Sauerstoff der Luft nur den Kohlenstoff der in dem Boden zerstreuten organischen Substanz verbrannt hat; ist sie höher, so kann man annehmen, dass die organische Substanz in Folge der fauligen Gährung genug Kohlensäure geliefert hat, um die durch eine langsame Verbrennung hervorgerufenen Erfolge zu compensiren und selbst zu verdecken; wenn endlich die Summe des Sauerstoffs und der Kohlensäure nicht 20,9 beträgt, so kann man annehmen, dass Wasserstoff der organischen Substanz mit dem Kohlenstoff zugleich verbrannt worden ist. Der letztere Fall, zu dem unsre Bestimmung des Sauerstoffs führte, scheint der gewöhnlichste zu sein.

Versuch 14. Derselbe wurde den 18. September, 6 Uhr Abends, begonnen, auf demselben Felde, aber 2 Meter entfernt von dem Punkte, wo die früheren Versuche angestellt waren; die Röhre war immer 35 Centim. tief eingegraben. Das Feld war schon vor 2 Wochen gedüngt. Es regnete seit mehreren Tagen häufig. Der Apparat war bis 7 Uhr früh im Gange; beim Aspirator hatten einige Störungen stattgefunden.

	Vol.	Gew.
Luft von 0° und 0,76 M. Druck	2,600 Lit.	3,8000 Grm.
Kohlensaurer Baryt 1,939 Grm. = CO_2	0,219 „	0,4345 „
	2,819 Lit.	3,8145 Grm.
In 100 Th. Luft CO_2	7,78 „	11,52 „

Die Luft des Ballons gab:

Kohlensäure	8,02
Sauerstoff	12,34
Stickstoff	79,64

Dies beträgt 13,40 p. C. der ihrer Kohlensäure heraubten Luft. Nimmt man die Bestimmung mittelst Baryt an, so erhält man:

Kohlensäure	7,78	20,14
Sauerstoff	12,36	
Stickstoff	79,86	
	100,00	

Dieses Resultat, aus welchem man die Summe des Sauerstoffs und der Kohlensäure ersieht, stimmt mit früher erhaltenen überein.

Untersuchung des Ammoniaks. Der Apparat wurde den 4. September auf einem frisch gedüngten Felde aufgestellt, um eine Bestimmung des in der Luft des Bodens enthaltenen Ammoniaks, welches jedenfalls als kohlensaures Salz existirt, zu versuchen. Der Aspirator war den 6., 4 Uhr Nachmittags, geleert, der Boden war hinreichend feucht, die Feldbestellung liess sich gut und ohne grosse Anstrengung des Geschirres bewirken. Die Flüssgkeit wurde in einer Platinschale im Wasserbade verdampft, der krystallinische Rückstand betrug 0,007 Grm. und zeigte alle Eigenschaften des Salmiaks; er enthielt 0,0024 Grm. Ammoniak.

Das Resultat des Versuchs ist:

	Vol.	Gew.
Luft von 0° u. 0,76 M. Druck	54,620 Lit.	70,95138 Grm.
Ammoniak		0,00224 = 0,000032
		70,95362

Die Bestimmung des Ammoniaks wurde auf demselben Felde und an derselben Stelle den 9. September von Neuem versucht. Der Apparat ging bis zum 11., die Erde war von Regen sehr feucht.

Die saure Lösung liess 0,003 Grm. Salmiak als Rückstand, entsprechend = 0,00096 Ammoniak.

	Vol.	Gew.
Luft von 0° u. 0,76 M. Druck	56,032 Lit.	72,78600 Grm.
Ammoniak		0,00096 = 0,0000132
		72,78696

Es scheint demnach eine grössere Feuchtigkeit des Bodens, was auch ganz natürlich ist, das Verhältniss des kohlensauren Ammoniaks zu vermindern. Obschon die Einsaugung der Luft des Bodens mit grosser Langsamkeit stattfand, so sind wir doch weit entfernt, unsere Methode zur Erlangung befriedigender Resultate als genügend anzusehen, aber unsre Absicht war mehr die Anwesenheit des Ammoniaks nachzuweisen, als es genau zu bestimmen. Die Luft des frisch gedüngten Bodens enthielt keinen Schwefelwasserstoff, wie wir uns versichert haben. Als wir die vorliegenden Untersuchungen begannen, bedienten wir uns zur Bestimmung der Kohlensäure des basisch-essigsauren Bleis; die ausserordentliche Empfindlichkeit dieses Reagens rechtfertigte die Wahl; wir haben uns aber überzeugt, dass die Lösung dieses Salzes sich zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure nicht eignet. Das gebildete kohlensaure Blei war jedoch immer ganz weiss und auch die Lösung hatte keine schmutzige Färbung angenommen, welche ihr die geringste Menge Schwefelwasserstoff ertheilt hätte. Wir mussten daraus schliessen, dass die von uns analysirte Luft nichts davon enthielt.

Unsere Beobachtungen wurden gemacht in einem Möhren- und Zuckerrübenfelde, in einem Erdäpfelfelde, in einem Spargelbeet, vor und nach der Düngung; in einem Weinberge, in einem Walde, in einem Luzernfelde, in einer Wiese, in einem humusreichen Garten, in dem Palmen-Treibhause des botanischen Gartens.

Diese Analysen beweisen deutlich, dass sich die atmosphär. Luft während ihres Aufenthaltes im Boden in ihrer Zusammensetzung sehr verändert. Im Normalzustande enthält sie 0,0004 Vol. Kohlensäure, also 4 Deciliter im Cub.-M., entsprechend 0,216 Grm. Kohlenstoff, wenn man die Temperatur des Gases zu 0°, den Druck zu 0,76 M. annimmt. Die Luft des Bodens ist beständig reicher an Kohlensäure; das Mittel z. B., welches in Culturflächen, die seit 1 Jahre nicht gedüngt waren, erhalten wurde, war auf 1 Cub.-Met., 9 Lit. Kohlensäure, mit beinahe 5 Grm. Kohlenstoff, d. i. 22—23 Mal mehr, als die der nor-

malen Luft. An dem frisch gedüngten Boden war der Unterschied wohl noch grösser; die Luft aus der Erde eines seit 9 Tagen gedüngten Feldes enthielt im Cub.-M. 98 Lit. Kohlensäure, also 53 Grm. Kohlenstoff, ungefähr 245 Mal mehr, als die äussere Luft.

Dieser relativ ansehnliche Gehalt an Kohlensäure in der Luft des frisch gedüngten Pflanzenbodens rührt unstreitig von der Verbrennung des Kohlenstoffs der organischen Substanzen her. Dies scheint so wahr, dass in den meisten Fällen das Volumen der entwickelten Kohlensäure beinahe das Volumen des verzehrten Sauerstoffs repräsentirt.

Unsere Versuche haben als die Summe dieser zwei Gase in 100 Vol. Luft des Bodens ergeben:

Seit 10 Tagen gedüngtes Land	20,13
„ 16 „ „ „	20,14
Möhrenfeld	20,44
Weinberg	20,78
Waldboden	20,47
Untergrund des Waldes	20,45
Nicht gedüngtes Spargelbeet	19,77
Gedüngtes „	20,30
Sehr humusreicher Boden	20,09
Rübenfeld	20,57
Luzernfeld	20,87
Erdäpfelfeld (*topinambours*)	20,66
Alte Wiese	21,03
Palmen-Treibhaus	20,64
Gedüngter Sand	20,65

In 100 Vol. atmosphärischer Luft sind 20,9 Vol. Sauerstoff enthalten; obschon die Summe der Volumina der Kohlensäure und des Sauerstoffs der Luft des Bodens sich dieser Zahl nähert, so ist die beobachtete Differenz, wie unbedeutend sie auch ist, doch so beständig, dass wir nicht umhin können zu glauben, ein Theil des Sauerstoffs sei zur Verbrennung des Wasserstoffs der in dem Boden zerstreuten organischen Substanz verwendet worden.

Die Kenntniss des Verhältnisses der Kohlensäure in der Luft des Bodens genügt nicht mehr, wenn man die Menge derselben zu bestimmen sucht, welche die langsame Verbrennung des Humus und des Düngers den Pflanzen zuführt. Um ein annä-

erndes möglichst genaues Resultat zu erhalten, musste man wissen, wie viel Luft in einem Terrain von gegebener Grösse enthalten wäre. Um diese Menge Luft zu bestimmen, haben wir ein cylindrisches Holzgefäss angewendet, von 34 Lit. Inhalt und 35 Centim. Tiefe.

Wir machten dieses Gefäss gestrichen voll. Hierauf setzten wir nach und nach Wasser zu, bis es auf dem Punkte war überzulaufen, die Oeffnung des Gefässes bildete eine horizontale Ebene, Man unterstützte das Ausströmen des Gases mittelst Umrühren mit einem Eisenstabe. Das Volumen des eingegossenen Wassers repräsentirte nothwendig das verdrängte Luftvolum.

Die Operation ist schnell ausführbar, und die Schwierigkeit liegt nicht in der Bestimmung des Luftvolumens, wohl aber in dem Grade der Zusammendrückung, welche man den 34 Liter Erde geben muss; denn man begreift, dass je nach der stärkern oder geringern Zusammenpressung sehr verschiedene Luftvolumina erhalten werden. Wir glaubten einer Täuschung möglichst dadurch zu entgehen, dass in unsern Versuchen die Erde in dem Gefässe stärker zusammengepresst wurde, als sie im Felde war, so dass das Luftvolum, welche unsere Versuche ergaben, eher zu niedrig als zu hoch geschätzt ist. Die von uns erhaltanen Resultate sind:

	Eingeschlossene Luft	
	In 34 Lit.	In 1 Cub.-M. des Pflanzenbodens.
Frisch gedüngter leichter Boden	8,0	235,3
Boden von einem Möhrenfelde	7,9	232,4
Weinboden, sandig	9,6	282,4
Waldboden, sandig, stark gepresst	4,0	117,6
Lehm, Untergrund d. Waldes, stark gepresst	2,4	70,6
Sand	3,0	88,2
Erde von einem Spargelbeet, sehr sandig	7,6	223,5
Sehr humusreicher Boden	14,3	420,6
Erde von einem Rübenfelde, sehr thonig	8,0	235,3
„ „ „ Luzernfelde, thonig u. kalkig	7,5	220,6
„ „ „ Erdäpfelfelde, sehr thonig	7,0	205,9
„ „ einer Wiese, thonig, zusammengepresst	5,5	161,8
„ aus einem Treibhause des botanischen Gartens	12,3	361,2

Die Dicke der Schicht des Pflanzenbodens variirte in den von uns untersuchten Feldern von 30—40 Centim. Wir nehmen

als mittlere Dicke 35 Centim. Man hat also für 1 Hectare Land 3500 Cub.-Met., welche nach den angeführten Analysen folgende Mengen Kohlensäure enthalten:

Nummer des Versuchs.	Erde.	Kohlensäure in 100 Th. Luft in Vol.	Kohlensäure in 100 Th. Luft in Gew.	Luft i. 1 Hectare Land. Met.	Kohlensäure d. Luft in 1 Hect. L. Lit.
1 u. 2	Frisch gedüngtes Land	2,27	3,42	824	18,695
8	desgl.	9,78	14,18	824	80,543
3 u. 15	Möhrenfeld	1,00	1,49	813	8,134
5 u. 6	Weinberg	0,96	1,45	988	9,488
11 u. 12	Wald von Görsdorff	0,86	1,30	412	3,540
16, 29 u. 31	Lehm, Untergrund d. Waldes	0,83	1,28	247	2,051
30 u. 32	Sand desgl.	0,24	0,37	309	741
18 u. 25	Spargel, altgedüngt	0,80	1,21	817	6,538
28	„ frisch gedüngt	1,54	2,33	817	12,586
13	sehr humusreicher Boden	3,63	5,44	1472	53,437
17	Rübenfeld	0,86	1,31	823	7,083
21	Luzernfeld	0,83	1,26	772	6,408
23	Erdäpfelfeld	0,67	1,01	721	4,828
22	Wiese	1,79	2,71	566	10,139

Aus den Zahlen dieser Tabelle sieht man 1) dass die in 1 Hectare Ackerland, welches seit 1 Jahre gedüngt ist, enthaltene Luft ebensoviel Kohlensäure enthält, als man in 18000 Cub.-M. atmosphärischer Luft findet; 2) dass die Luft einer Hectare eines frisch gedüngten Feldes unter gewissen Umständen dieselbe Menge Kohlensäure enthalten kann, als 200000 Cub.-M. normaler Luft; 3) dass in dem Lehme des Walduntergrundes, die Dicke des tragbaren Landes zu 35 Centim. angenommen, die Luft ebensoviel Kohlensäure enthält, als 500 Cub.-M. atmosphärischer Luft. Wenn man erwägt, dass dieser Lehm bisweilen mehrere Meter Mächtigkeit erlangt, so muss man in Betracht der ansehnlichen Menge Kohlensäure, verbunden mit den Quantitäten, welche nach Chevandier im Grossherzogthum Baden und in den Vogesen existiren, den Lehm zu den bessern Waldbodenarten rechnen.

LXIII.
Ueber das Hopfenöl.

Von
Prof. Dr. *Rudolf Wagner*
in Nürnberg.

Das ätherische Oel der weiblichen Blüthen der Hopfenpflanze (*Humulus lupulus*) ist ungeachtet seiner technischen Wichtigkeit doch noch gänzlich unbekannt. Eine oberflächliche Untersuchung durch Payen und Chevallier*) ist eine Quelle vielfacher Irrthümer in Bezug auf die Eigenschaften des Hopfenöles geworden. Man glaubt in Folge dieser Untersuchung allgemein, dass das Hopfenöl ähnlich dem Senföl, Meerrettigöl, Asantöl u. s. w. zu den schwefelhaltigen ätherischen Oelen gehöre, dass es sich in Wasser in grosser Menge löse und deshalb die Haltbarkeit des Bieres bewirke, dass in ihm endlich zum Theil die narcotische Wirkung des Hopfens und des Bieres zu suchen sei.

Die folgende, von mir mit sorgfältig von Herrn Apotheker Hertel in Nürnberg dargestelltem Hopfenöl ausgeführte Untersuchung lehrt, dass die Angaben von Payen und Chevallier unrichtig sind.

Das Oel war aus frischem Hopfen (1852er) aus der hiesigen Gegend (Hersbruck und Spalt) mit Wasser destillirt worden. Die Ausbeute betrug ungefähr 0,8 p. C. vom Gewichte des lufttrocknen Hopfens.

Das für sich destillirte Hopfenöl ist von hellbräunlichgelber Farbe, besitzt einen starken, aber keineswegs betäubenden Geruch nach Hopfen, und einen brennenden, schwach bitteren, etwas an Thymian und Origanum erinnernden Geschmack. Das spec. Gew. = 0,908 bei 16° C. Es röthet kaum Lakmuspapier; das mit Oel befeuchtete Lakmuspapier nimmt nach mehrstündigem Verweilen an der Luft eine entschieden rothe Färbung an. Eine Quantität von ungefähr 0,05 Grm. mit 30 Grm. destillirtem Wasser zusammengeschüttelt, löste sich nur in so geringem Grade auf, dass das Wasser den Hopfenölgeruch angenommen hatte. Das

*) *Journ. de Pharm.* 1822 u. Dingler's polyt. Journ. XI, p. 75.

Hopfenöl braucht demnach mehr als die 600fache Gewichtsmenge destillirten Wassers zu seiner Lösung. Die Löslichkeit des Oeles im Wasser wird natürlich in dem Grade abnehmen, als das Wasser andere Körper, wie Dextrin, Zucker, Hopfenextract etc. schon gelöst enthält.

Wenn schon die physikalischen Eigenschaften des Hopfenöles die Abwesenheit des Schwefels darthun, so war es doch nöthig, auch durch das chemische Verhalten zu beweisen, dass das Hopfenöl nicht zu den schwefelhaltigen ätherischen Oelen gehört.

Zu diesem Zwecke wurde eine Quantität von etwa 1 Grm. Oel mit trocknem kohlensauren Natron zusammengerieben und das Gemenge in schmelzenden Salpeter eingetragen. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert gab mit Chlorbaryum *keinen* Niederschlag.

Bei der Digestion einer alkoholischen Lösung des Oeles mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat erfolgte *keine* Bildung von Bleisulfuret.

Eine wässrige Lösung des Oeles mit einer blanken Silbermünze zusammengebracht, liess die Oberfläche der Münze völlig unverändert.

Payen und Chevallier sagen in ihrer Abhandlung*): das von den ganzen Hopfenzapfen abdestillirte Oel scheint schwefelhaltig zu sein, indem das *damit übergehende Wasser* das Silber schwärzt.

Auch dies ist nicht richtig; eine blanke Silbermünze in cohobirtes Hopfenwasser gelegt, zeigte sich nach 24 Stunden noch vollständig blank. Aus der Angabe der beiden genannten Chemiker scheint ferner hervorzugehen, dass sie nicht mit reinem sondern mit geschwefeltem Hopfen arbeiteten. Es wurden von mir verschiedene Proben Saatzer und Spalter - Hopfen mit schwefliger Säure gebleicht. Sobald diese Proben mit Wasser angerührt einige Tage sich selbst überlassen, und sodann erst der Destillation unterworfen wurden, zeigte stets das übergehende Destillat die Reaction auf Schwefelwasserstoff. Da leider der geschwefelte Hopfen im Handel nicht selten ist, so haben vielleicht schon verschiedene Chemiker bei der Destillation des Hopfenöles

*) Vergl. Berzelius Lehrb. d. Chem., 3te Aufl. Bd. VII, p. 555.

as mit übergehende Wasser schwefelhaltig gefunden. Der chwefelwasserstoff des Destillates rührt aber in diesen Falle nur on der Reduction der schwefligen Säure, nicht aber von einem chwefelgehalt des Hopfenöles her.*)

Das über geschmolzenem Chlorcalcium entwässerte Oel lässt ich zum Theil schon bei einer Temperatur abdunsten, die noch nter der des siedenden Wassers liegt. Es fing bei 125° an zu ieden, der Siedepunkt stieg bis auf 175° und blieb einige Zeit tationär, wobei ungefähr $^1/_6$ des Oeles überdestillirte. Das estillat (A) war farblos, wasserhell und besass einen schwach n Hopfen, mehr an Rosmarin erinnernden Geruch. Die von 175—225° übergehende Portion (B), ungefähr die Hälfte des Oeles betragend, war ebenfalls wasserhell und besass den Geruch les rohen Hopfenöles. Das, was von 225 — 235° C. überging, war gelblich gefärbt. Der Rückstand in der Retorte, ungefähr $^1/_6$ des Oeles, war bräunlich und terpentinähnlich.

Aus diesem Verhalten folgt, dass das Hopfenöl ein Gemenge ist.

Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das rohe Hopfenöl einen Silberspiegel; das Oel scheidet sich auf der Oberfläche unkelbraun gefärbt und verdickt aus. Das Hopfenöl ist demich kein Aldehyd.

Mit Chlorcalcium entwässertes Hopfenöl bleibt unverändert, enn es mit trocknem Kalium zusammengebracht wird. Nachem das Oel in einem Probirglase bis zum Schmelzen des Kalium rhitzt worden ist, findet Gasentwicklung statt und das Oel wird raun und nimmt eine dickliche Consistenz an.

---

*) Ich glaube diese Beobachtung um so mehr hervorheben zu müsn, als die Untersuchung des Hopfens auf schweflige Säure in Bayern ehr häufig Gegenstand der polizeilichen Chemie ist, und die Untersuchung uf die Weise ausgeführt wird, dass man den verdächtigen Hopfen mit ink und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt und das sich entickelnde Gas in Bleiessig leitet. Die geringste Menge von schwefliger äure im Hopfen giebt sich, da sie sich durch die Einwirkung des Wasrstoffes in Schwefelwasserstoff und Wasser verwandelt, durch Bildung on Bleisulfuret zu erkennen. Aus meiner Untersuchung folgt, dass diese robe vollkommen zuverlässig ist, dass sie aber nicht anzuwenden sein ürde, wenn die Angaben von P. und Ch. sich bestätigten.

Trocknes Jod färbt das Oel in der Kälte braun; beim Erwärmen findet heftige Einwirkung statt und das Oel geht in ein braunes Harz über. Brom verhält sich ähnlich.

Mit Chlorkalk liefert es kein Chloroform, mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak keine krystallinische Verbindung.

Das Verhalten des zweifach schwefligsauren Ammoniaks zu Hopfenöl zeigt deutlich, dass dieses Oel nicht zu den Aldehyden gehört, da bekanntlich alle flüchtigen Oele, die entweder Aldehyde oder Gemenge von Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen sind, nach Bertagnini krystallisirte Verbindungen geben.*)

Mit alkoholischer Kalilösung gemischt, bräunt sich das Hopfenöl und es geht bei der Destillation Weingeist und ein nach Rosmarin riechendes Oel über. Nachdem der grösste Theil des Weingeistes und des Oeles abdestillirt ist, beginnt heftige Gasentwicklung (wahrscheinlich H) und es bleibt kohlensaures Kali, gemengt mit dem Kalisalze einer flüchtigen Fettsäure, zurück. Dem Geruch der aus dem Kalisalz durch verdünnte Schwefelsäure entwickelten Säure nach zu urtheilen, scheint die Säure ein Gemenge von Caprylsäure und Pelargonsäure zu sein.

Das bei dieser Reaction übergehende, nach Rosmarin riechende Oel war dem oben erwähnten Antheil A ähnlich und blieb beim Erhitzen mit Kalium unverändert; es siedet bei 175 bis 180° C.

0,335 Grm. gaben bei der Analyse:

1,093 Grm. CO_2,
0,360 „ HO,

entsprechend 0,298 Grm. = 88,9 p. C. Kohlenstoff,
0,040 „ = 11,9 „ Wasserstoff.

Die Formel C_5H_4 verlangt:

5 C = 30	88,23
4 H = 4	11,77

Diese Verbindung gehört mithin zu der grossen Classe der Camphene. Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von dem Kohlenwasserstoff absorbirt; es entsteht eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die auch bei niederer Temperatur nicht erstarrt. Ich hatte leider zu wenig Material zur Analyse; ebensowenig war die

*) Dies. Journ. LVIII, 223.

mir zu Gebote stehende Menge des Oeles A zur Analyse ausreichend.

Der Antheil B des rohen Oeles wurde der fractionirten Destillation unterworfen und der Theil, der ungefähr bei 210° überging, bei welcher Temperatur das Thermometer kurze Zeit constant blieb, besonders aufgefangen.

0,454 Grm. dieses Oeles gaben:

1,302 Grm. CO_2 = 78,19 p. C. Kohlenstoff,
0,491 „ HO = 12,00 „ Wasserstoff.

Die Formel:

$$C_{20}H_{18}O_2$$

erfordert:

20 C	120	77,92
18 H	18	11,69
2 O	16	10,39
	154	100,00

Dieses sauerstoffhaltige Oel ist in dem rohen Oele in fortwährender Oxydation begriffen und trocknet, auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt, zuletzt zu einer klebrigen Masse ein. Mit geschmolzenem Chlorzink behandelt und erhitzt destillirt ein farbloses Oel über, das dem Kohlenwasserstoff in allen seinen physischen Eigenschaften gleicht und mit demselben identisch zu sein scheint.

Bildet sich nun in der That der Kohlenwasserstoff aus dem sauerstoffhaltigen Oele durch Austreten von Wasser, so erhält der Kohlenwasserstoff die Formel:

$$C_{20}H_{16}$$

und der sauerstoffhaltige Theil des Hopfenöls die Formel:

$$C_{20}H_{16} + 2HO.$$

Das Oel $C_{20}H_{18}O_2$ ist isomer mit dem Borneocampher, mit dem Cajeputöl und mit dem Bergamottöl, ferner mit dem Aldehyd der Campholsäure $C_{20}H_{18}O_4$. Es ist mir nicht gelungen, durch Einwirkung von Salpetersäure aus dem sauerstoffhaltigen Theile des Hopfenöls etwas Anderes, als ein gelbes, sprödes Harz darzustellen.

Das Oel (C) ist sauerstoffhaltiger als das Oel (B). Eine Probe gab mir 73,8 p. C. Kohlenstoff.

Was die physiologischen Wirkungen des Hopfenöles anbelangt, so habe ich in Verbindung mit dem Freiherrn Dr. med.

[illegible] eine Reihe von Versuchen an Thieren angestellt, aus denen hervorgeht, dass das Hopfenöl durchaus nicht narcotisch wirkt und in seiner Wirkung mit den ähnlicher flüchtiger Oele übereinstimmt. Ein Kaninchen ertrug eine Dosis von 20 Tropfen ohne den Appetit zu verlieren oder sonst ein Zeichen von Unbehaglichkeit zu erkennen zu geben.

Aus der vorstehenden Abhandlung folgt:

1) dass das Hopfenöl sauerstoffhaltig ist und zu der Gruppe der ätherischen Oele gehört, welche ein Oel von der Formel $C_{10}H_8$ als gemeinsamen charakteristischen Bestandtheil enthalten*);

2) dass das Hopfenöl ein Gemenge ist des Camphens $C_{20}H_{16}$ und des [illegible] [illegible], welchem oxydirtes Bi-[illegible];

3) dass das Hopfenöl in Wasser sehr wenig löslich ist;

4) dass das Hopfenöl nicht narcotisch wirkt und demnach in einem anderen Bestandtheile des Hopfens das Betäubende desselben und des Bieres zu suchen sei.

Nachschrift.

Aus den Untersuchungen Rochleder's u. A. geht hervor, dass die sogenannten wirksamen Bestandtheile den Gliedern einer natürlichen Familie gemein sind. Hopfen und Hanf gehören Beide der Familie der Urticeen an: beide Pflanzen haben in physiologischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit. Da nun ohne Zweifel das Betäubende des Bieres von einem noch nicht bekannten Bestandtheile des Hopfens, wahrscheinlich einer organischen Base herrührt, der Hanf aber jedenfalls den nämlichen Bestandtheil enthält, so wäre es möglicherweise theoretisch richtig, anstatt des Hopfens Hanf zu bauen, und denselben zur Bierbrauerei, um dem Bier die Bitterkeit und die betäubenden Eigenschaften zu ertheilen, anzuwenden. Die Bitterkeit des Hanfes ist die nämliche wie die des Hopfens. Für die Landwirthschaft wäre bei der Anwendung des Hanfes anstatt des Hopfens ausserdem noch der Vortheil, dass das Gedeihen des Hanfes weit unabhängiger ist von den Witterungsverhältnissen, als das Gedeihen des Hopfens, dass ferner nach dem Extrahiren der löslichen Be-

*) Vergl. Rochleder: Die Genussmittel u. Gewürze; Wien 1852, p. 3.

standtheile der Hanfpflanze dieselbe ihre Verwendung zur Gespinnstfaser unverändert finden kann. Dass die Varietät des Hanfes, *Cannabis indica*, narcotische Bestandtheile enthält, ist den orientalischen Völkern seit den ältesten Zeiten bekannt; das berühmte *Nepenthes* der Alten, ein Getränk, das alles Unangenehme vergessen machte und das Gemüth erheiterte, soll durch Abkochen von Hanfblättern bereitet worden sein. Der Araber benutzt noch Heutzutage seine Hanfzeltchen (*Haschisch*)*), um sich zu berauschen. In den persischen Wirthshäusern auf dem Lande wendet man einen Aufguss der grösseren Blätter und Kapseln (*Subjee* oder *Sidhee*) des Hanfes an, um die Ermüdung der Fussgänger zu heben. In Aegypten wird Hanfextract mit schwarzem Kaffee häufig nach Tisch genommen. Dass auch unser Hanf (*C. sativa*) betäubend wirkt, ist den Producenten desselben auf dem Lande hinlänglich bekannt.

Aus Allem folgt, dass der Hanf ebenso wie der Hopfen und das Opium von den verschiedensten Völkern zu dem nämlichen Zwecke verwendet wird, und die Bemerkung von Knapp (d. Technologie; Bd. II, p. 469) ist ausserordentlich treffend, dass das Biertrinken einigermassen einem combinirten Genuss von Opium und Spirituosen zu vergleichen sei.

In Bezug auf den Hopfen trifft die Chemie der begründete Vorwurf, dass sie diesen in volkswirthschaftlicher und physiologischer Beziehung so ausserordentlich wichtigen Stoff bis jetzt völlig unberücksichtigt gelassen hat. Die unbedeutendsten Pflanzen, die als von bitterem, zusammenziehendem Geschmack, vielleicht einmal vorübergehend der *Materia medica* angehörten, sind zum Theil gründlich untersucht; die wirksamen Bestandtheile derjenigen Pflanze aber, durch welche sich in Deutschland täglich bei weitem mehr als eine Million Menschen in eine angehende Narcose versetzt, sind uns völlig unbekannt. Die holländische Gesellschaft der Wissenschaft zu Harlem hat wiederholt die Aufgabe gestellt, eine chemische Untersuchung der *Cannabis sativa* zu liefern, mit besonderer Beachtung des darin enthaltenen narcotischen Princips, das man als die Ursache der merkwürdigen Eigen-

---

*) Dr Schroff macht in seiner Pharmacognosie (1852, p. 129) darauf aufmerksam, dass das Haschisch, welches nach Europa kommt, *Hopfengeschmack* besitze.

schaften des Haschisch betrachtet.*) So höchst interessant die Lösung dieser Frage sein würde, so liegt es doch uns Europäern weit näher zu untersuchen, womit das Abendland sich berauscht, als die Betäubungsmittel der Orientalen zu kennen.

Ich bin mit der Untersuchung der Bestandtheile des Hopfenextractes beschäftigt.

LXIV.

Ueber die Constitution des Stearins.

Von

Patr. Duffy.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, p. 303.*)

Eine Probe Stearin aus Hammelfett vom Schmelzpunkt 62,5°, also fast identisch mit den von Lecanu und Heintz analysirten Substanzen, lieferte im Mittel aus 5 Analysen folgende procentische Zusammensetzung:

C	77,12
H	12,30
O	10,58

Lecanu und Heintz, deren Stearin bei 62° schmolz, erhielten etwas weniger Kohlenstoff, nämlich:

	Lecanu.	Heintz.
C	76,90	76,74
H	12,44	12,42
O	10,66	10,84

Das Fett mit 62,5° Schmelzpunkt wurde durch alkoholische Kalilösung verseift, die Seife in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nach dem Erkalten die fette Säure abgenommen, gehörig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Aus der Lösung des schwefelsauren Kalis, welche zur Trockne gedampft und mit Pottasche versetzt war, zog man durch absoluten Alkohol das Glycerin aus, dampfte dieses im luftleeren

*) Vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, p. 255.

rum ein, wog, verbrannte und zog den Rückstand vom Glyce-
gewicht ab. Auf diese Weise analysirt lieferte das Fett im
ttel aus 3 Versuchen in 100 Theilen:

Säure	95,59
Glycerin	8,94

Die Säure jeden Versuchs schmolz bei 64,7° zu einer voll-
mmnen klaren Flüssigkeit und gab bei der Verbrennung fol-
nde procentige Zusammensetzung:

	1.	2.	Mittel.
C	75,85	75,74	75,79
H	12,42	12,54	12,48
O	11,73	11,72	11,73

Das Aequivalentgewicht der Säure wurde aus dem Silber-
id Natronsalz bestimmt, von welchem letzteres durch Kochen
n Säure mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron, Abdam-
en zur Trockne, Lösen des Salzes in absolutem Alkohol, Ver-
mpfen und Wiederlösen in Wasser, das Silbersalz durch Zer-
tzung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst des Natronsalzes
rgestellt war.

Das Silbersalz lieferte beim Glühen 27,79 p. C. Silber und
is Natronsalz 7,76 und 7,85 p. C. Natrium. Berechnet man
e Zusammensetzung eines Gemisches von *3 Aeq. Stearinsäure*
id *1 Aeq. Oleinsäure,* so erhält man für 100 Theile:

C	75,82
H	12,45
O	11,73

as mit dem obigen Resultat der Analyse gut übereinstimmt,
id berechnet man die Zusammensetzung des Silbersalzes und
atronsalzes jenes Säuregemisches, so erhält man 28,42 p. C.
lber und 7,89 p. C. Natrium.

Es soll damit aber keineswegs behauptet werden, dass die
itersuchte Säure wirklich in den angedeuteten Aequivalentzahlen
is Stearin- und Oleinsäure bestanden habe, sondern der Be-
emlichkeit der Rechnung halber ist es nur angenommen und
an muss vielmehr annehmen, dass die Säure, wenn überhaupt,
ır sehr wenig Oleinsäure enthält.

Da die 95,62 Th. Säure, welche aus 100 Th. Fett erhalten
urden, von den in letzterem befindlichen 77,12 Th. Kohlenstoff
2,44 enthalten, so kommen 4,68 Kohlenstoff für die Bildung

des Glycerins. Die Aequivalente der Säure und des Fettes verhalten sich = 95,62 : 100, d. h. = 273 : 285. Wenn nach der jetzt verbreiteten Annahme das Stearin beim Verseifen sich in Säure und Lipyloxyd (C_3H_2O) zersetzt und dieses in je 2 Aeq. mit 4 Aeq. Wasser zu Glycerin ($C_6H_8O_6$) sich verbindet, so muss der Verlust an Kohlenstoff aus dem Fett, als dieses sich in Säure umwandelte, zu dem Kohlenstoff des Fetts = 3 : 37 sich verhalten, d. h. $^{18}/_{285}$ = 6,31 p. C. des Fettes betragen. Der wirkliche Verlust betrug aber nur 4,65 p. C. und ähnliche Resultate erhielt Chevreul, nämlich für Hammelfett 4,181, für Schweinefett 4,685, für Menschenfett 4,493. Man könnte glauben, dass Chevreul's Versuche, weil mit rohen Fetten angestellt, nicht als Vergleichung dienen könnten. Aber die übrigen Data zur Beurtheilung und Berechnung liegen in Chevreul's Arbeiten ebenfalls vor. Er ermittelte, dass die rohe Säure aus jenen Fetten, mit Bleioxyd erhitzt, stets 3,65 p. C. Wasser verlor, also 246 Aequivalentgewicht besass, also verhielten sich die Aequivalente der verschiedenen Fette zu 246 wie ihr procentiger Säuregehalt, d. h. beim Hammelfett = 96,5 : 100, beim Schweinefett = 95,9 : 100, beim Menschenfett = 96,18 : 100, also wie 254 : 256 : 255. Verlor nun 1 Aeq. jedes dieser Fette bei der Verseifung 3 Aeq. Kohlenstoff, so muss die Differenz zwischen dem procentigen Kohlenstoffgehalt des Fettes und dem der Säure beim Hammelfett $^{18}/_{254}$ = 7,08 p. C., beim Schweinefett $^{18}/_{256}$ = 7,03 p. C., beim Menschenfett $^{18}/_{255}$ = 7,05 p. C. betragen haben.

Nimmt man an, dass der zur Glycerinbildung verwendete Antheil des Fettes nicht 3, sondern 2 Aeq. Kohlenstoff enthält, so nähern sich die berechneten und die durch den Versuch gefundenen Zahlen einander mehr, nämlich:

	Berechn.	Gefund.	Das gefund. Glycerin repräsentirt
Gereinigtes Hammelfett	4,21	4,68	3,498
Rohes „	4,72	4,181	3,130
„ Schweinefett	4,68	4,685	3,451
„ Menschenfett	4,70	4,495	3,780

Ferner sollte nach der Lipyl-Theorie, da das bei der Verseifung entstandene Säurehydrat statt 1 Aeq. Lipyloxyd (C_3H_2O) 1 Aeq. Wasser (HO) enthält, der Sauerstoffgehalt je eines

Aequivalents von beiden derselben sein. Die Analysen aber unterstützen diese Ansicht nicht, denn der in 100 Theilen gefundene Sauerstoff war in:

	Gereinigt.	Rohem (Chevreul)		
	Hammelfett.	Hammel-	Schweine-	Menschenf.
der Säure	11,21	10,132	10,253	10,633
dem Fett	10,58	9,304	9,756	9,584

Es fragt sich, ist dieser Ueberschuss von Sauerstoff nur ein Fehler der Analyse, oder rührt er her von der Anwesenheit einer Spur Oelsäure, die sich beim Trocknen, Waschen u. s. w. oxydirt, oder vom Wasser, welches während der Verseifung aufgenommen wird? Letzteres ist das Wahrscheinlichste, denn Chevreul's Versuche (*sur les corps gras* p. 323—329) beweisen, dass freier Sauerstoff während der Verseifung nicht aufgenommen wird und während des Trocknens und Schmelzens fand in den obigen Versuchen Duffy's auch keine Gewichtszunahme statt. Andererseits steht fest, dass wenn bei der Verseifung Alkohol statt Wasser genommen wird, der Process nicht in der gewöhnlichen Weise von Statten geht.

Nimmt man an, dass auf je 4 Aeq. Säure 1 Aeq. Wasser aufgenommen wird, so beträgt die Sauerstoffzunahme 0,7 p. C. (bei Chevreul 0,78 p. C.) Aus dem Wasserstoffverhältniss im Fett und der Säure lässt sich kein sicherer Schluss ziehen, weil die Quantität desselben innerhalb der Fehlergränzen einer Analyse fällt. Der Wasserstoffgehalt für 100 Theile betrug im:

	Gereinigt.	Rohen (Chevreul)		
	Hammelfett.	Hammel-	Schweine-	Menschenf.
Fett	12,30	11,70	11,146	11,416
Säure	11,93	11,553	11,234	11,040

Es ist nur das durch die Versuche erhärtet, dass 1 Aequiv. Fett, wenn es verseift wird, 2 Aeq. Kohlenstoff verliert und dass die aus einem Fett gebildete Säure mehr Sauerstoff und weniger Wasserstoff als das Fett enthält.

Die Annahme Liebig's und Pelouze's für die Zusammensetzung des Stearins $GlyO\bar{S}t_2 + 2\dot{H}$ gründet sich, wie schon Heintz erwähnt, auf Analysen, welche mit seinen und denen Lecanu's und Artzbächer's nicht übereinstimmen. Auch Duffy's Analysen sind abweichend; derselbe erhielt für Hammelstearin, das, 32 Mal aus Aether krystallisirt, die Schmelzpunkte

52°, 64,2° und 69,7° besass und eine bei 66,5° schmelzende Säure lieferte, folgende procentige Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	76,53	76,56	76,02	76,20	76,28
H	12,27	12,11	12,10	12,16	11,95
O	11,20	11,33	11,88	11,64	11,77

Das Material aus den Analysen 1. und 2. war bei 100° getrocknet, das der übrigen aus Aether krystallisirt und unter der Luftpumpe getrocknet.

Rinderstearin, dessen Schmelzpunkte 51°, 63° und 67° waren, lieferte folgende Zusammensetzung:

C	76,87	76,87
H	12,24	12,15
O	10,89	10,98

Als Hammelstearin von 62,5° Schmelzpunkt mit dem dreifachen seines Gewichts reinen Bleioxyds und einer hinreichenden Menge absoluten Alkohols im Wasserbad 4 Stunden digerirt wurde, bildete sich kein Bleipflaster.

Um das Verhalten des sogen. Lipyloxyds bei seiner Ausscheidung aus den Fetten, während es mit Wasser Glycerin bildet, gegen Aether zu studiren, wurden folgende Versuche gemacht: 2 Grm. Natrium wurden in so viel Alkohol aufgelöst, dass dieser für die Lösung von 23,803 Grm. Stearin ausreichte, welche hinzugefügt wurden. Einige Zeit gekocht erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Gallerte, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. Es hatte sich also eine Seife gebildet, welche man in Wasser löste. Auf der Oberfläche dieser Lösung sonderte sich eine ölartige Schicht aus, die abgehoben und mit Wasser gewaschen wurde. Sie wog getrocknet 5,571 Grm., erstarrte zu einer halbdurchsichtigen, bei 29° wieder schmelzenden Masse, löste sich leicht in Aether und Alkohol und erhöhte ihren Schmelzpunkt beim Krystallisiren aus Alkohol auf 33,7°. Sie zersetzte sich theilweis bei der trocknen Destillation und eine schwarze Masse blieb in der Retorte zurück. Durch wässrige Kalilösung wurde sie nicht merklich angegriffen, durch alkoholische leicht verseift. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle, über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet, gaben in 100 Th. die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	76,53	75,12	74,99
H	12,50	12,85	12,88
O	10,97	12,03	12,13

Obwohl die Analysen etwas ungenügend sind, so kann man doch mit Rücksicht auf die Uebereinstimmung aller ihrer physikalischen Eigenschaften jene Substanz als den *Stearinsäureäther* ansehen, dessen Zusammensetzung C 76,13 H 12,88 O 10,99 ist. Es hatte sich bei dieser Operation kein gasförmiges Produkt gebildet, sondern nur Natronseife und der Stearinäther. Wenn man statt des Stearins in jenem Versuch Stearinsäure anwendete, so bildete sich nur Natronseife.

Als 0,445 Grm. Natrium in Fuselöl aufgelöst und dazu 5,46 Grm. Stearin gesetzt wurden, so wurde eine bei 25,5° schmelzende Substanz erhalten, die in allen Beziehungen dem stearinsauren Fuseläther glich. Ein ähnliches Resultat erhielt man, als Palmitin dem Stearin substituirt wurde. Beim Behandeln von 2,598 Grm. Palmitin mit 0,231 Grm. in Fuselöl gelösten Natriums wurde nach dem Zusatz einer Lösung von Chlorcalcium in Fuselöl, Abdestilliren des letztern und successivem Ausziehen des Rückstandes mit wasserfreiem Aether, Alkohol und Wasser, 0,693 Grm. eines bei 13,5° schmelzenden Körpers erhalten, der in aller Rücksicht dem *palmitinsauren Fuseläther* glich und aus C78,60 H12,91 O8,48 also nahezu aus $C_{42}H_{42}O_4$ ($=C_{10}H_{11}O + C_{32}H_{31}O_3$) bestand, welcher der Rechnung nach C77,30 H12,88 O9,82 verlangt.

Alkohol hatte aus der Kalkseife Glycerin, eine kleine Menge palmitinsauren Fuseläther und palmitinsauren Kalk ausgezogen, Wasser nur unorganische Salze.

Wenn in den eben beschriebenen Versuchen die angewandte Menge des Natriums 1 Aeq. überschritt, so verminderte sich die Quantität des Aethers und wenn sie 2 Aeq. beinahe erreichte, so bildete sich gar kein Aether mehr.

Auflösung von wasserfreiem Ammoniak in absolutem Alkohol schien selbst beim Kochen keine Veränderung des Stearins hervorzubringen.

Es ist bemerkenswerth, dass während die palmitinsauren und stearinsauren Aether des Weinalkohols bei 21,5° und resp.

33,7° schmelzen, die entsprechenden Verbindungen des Fuselalkohols bei 13,5° und resp. 25,5° ihren Schmelzpunkt haben. Es zeigt sich also eine Erhöhung des Schmelzpunkts bei Zunahme des Atomgewichts in der Säure und eine Erniedrigung desselben bei Zunahme des Atomgewichts im Alkohol. Sollte dieses für die Reihe der fetten Säuren als ein allgemeiner Charakter sich herausstellen, dann würden voraussichtlich Cetin und seine Verwandten nicht zur Classe der Aether gehören.

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Glycerin. — Setzt man Glycerin zu Chlorphosphor, so entwickelt sich heftige Wärme, das Gemisch wird klebrig und in der Kälte hart, und beim Behandeln mit Sodalösung erhält man eine Substanz von dem Aussehen der gefällten Kieselerde. Man muss bei der Darstellung das Glycerin so concentrirt als möglich anwenden und nur in geringen Portionen auf einmal eintragen, sonst zersetzen die sich bildenden Säuren das Produkt wieder.

Die neue Verbindung löst sich leicht in warmer Salpetersäure, schlecht in kalter, die ammoniakalisch gemachte Lösung giebt mit Magnesiasalz keine Fällung. Sie löst sich leicht in kalter Kalilösung, sehr langsam in siedendem Ammoniak und kochender Essigsäure und fällt aus keiner dieser Lösungen heraus beim Neutralisiren des Lösungsmittels. Mit reiner Soda geschmolzen gab die salpetersaure Lösung der Masse einen Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd. Es enthält also die Substanz Chlor, aber keine Phosphorsäure. In Alkohol, kaltem Wasser und Aether scheint sie völlig unlöslich, in siedendem Wasser zersetzt sie sich langsam und liefert beim Abdampfen eine harte, durchsichtige, äusserst hygroskopische Masse, die Lakmuspapier röthet, aber weder Salzsäure, noch Phosphorsäure enthält.

LXV.

'eber die chemische Zusammensetzung des menschlichen Schweisses.

Von

P. A. Favre.

(*Compt. rend. XXXV*, 721.)

Der Schweiss ist besonders von Thenard, Chevreul, ›rzelius, Anselmino, Simon etc. untersucht worden. ›se Chemiker haben aber mit so geringen Mengen desselben arbeitet, dass eine vollständige Analyse sehr schwierig war. ıselmino z. B., welcher die grösste Menge untersucht hat, ›dampfte nicht über 8 bis 10 Kub. Centim. Schweiss. Oft t diese Secretion nur unter Umständen untersucht werden nnen, die eine schon begonnene Zersetzung befürchten liessen.

Ich hoffe durch die folgenden Analysen einige Ungewiss-iten über die im Schweiss enthaltenen Substanzen zu beseiti-n. Ich habe mit beträchtichen und sorgfältig gesammelten ıssen gearbeitet, so dass ich für die Abwesenheit von Beimen-ngen und unveränderte Beschaffenheit der Producte bürgen nn. Die ganze von mir angewendete Masse betrug mindestens ' Liter.

Der Schweiss desselben Individnums wurde in verschiede-n Abtheilungen gesammelt; auf diese Weise fand ich, dass n 2 Litern das erste Drittel immer sauer ist, das zweite neu-ıl oder alkalisch; das dritte immer alkalisch. Der sehr schwache ›ruch hat nichts Unangenehmes, und erinnert keineswegs an n widrigen Geruch der Buttersäure oder der flüchtigen Säu-n, welche sich aus zersetztem Schweisse verflüchtigen. Der ure Theil des Schweisses verlor beim Abdampfen der ersten 'opfen seine saure Reaction und wurde stark alkalisch.

Die Bestandtheile des Schweisses sind folgende:

In absolutem Alkohol unlöslicher Theil. — Der in reinem ıd saurem Wasser unlösliche Theil dieses Rückstandes besteht s unbedeutenden Fragmenten von Epidermis; der in saurem asser lösliche Theil liefert nur Spuren von Phosphaten der

alkalischen Erden; der in reinem Wasser lösliche Theil grosse Mengen Kochsalz, eine gewisse Menge Chlorkalium, sehr wenig Sulfate und Albuminate der Alkalien, Spuren von phosphorsauren Alkalien, Kalksalzen und keine Magnesiasalze.

Die Gesammtmenge der in absolutem Alkohol unlöslichen Substanzen enthält keine Harnsäure. Ammoniak konnte nicht aufgefunden werden.

In Alkohol löslicher und in Aether unlöslicher Theil. — Die Analyse hat die Existenz zweier mit Natron und Kali verbundener organischer Säuren nachgewiessen.

Milchsäure. Die eine ist unstreitig Milchsäure, wie ich durch die Analyse des damit gebildeten milchsauren Zinkoxydes nachgewiesen habe, wovon ich gegen 6 Grm. erhielt*).

Hidrotinsäure. Die zweite Säure wurde in Form des Silbersalzes analysirt. Sie bildet in diesem Zustande eine in absolutem Alkohol sehr wenig lösliche Verbindung, und lässt sich daher leicht vom milchsauren Silber trennen.

Da die fragliche Säure ihren Eigenschaften nach neu ist, nenne ich sie vorläufig Hidrotinsäure (von ἱδρώς, Schweiss) oder *Schweisssäure.* Im freien Zustande ist diese Säure syrupartig, unkrystallisirbar, löslich in absolutem Alkohol; sie bildet mit fast allen Basen lösliche Salze. Ihr Silbersalz, in absolutem Alkohol sehr wenig löslich, färbt sich rasch am Lichte und zersetzt sich augenblicklich in Berührung mit Wasser. Diese Säure enthält Stickstoff.

Die Analyse des Silbersalzes gab**):

			Atomverhältnisse.	
	I.	II.	I.	II.
C	19,80	20,10	9,79	10,24
H	2,78	2,72	8,25	8,32
N	—	4,79	—	1,04
O	—	34,47	—	13,18
AgO	39,08	37,92	1,00	1,00

---

*) Die Analyse des krystallisirten und dann bei 100° getrockneten milchsauren Zinkoxyds gab:

	Gef.	Berechn. nach $C_6H_5O_5$, ZnO, 2HO.
C	25,69	25,80
H	5,02	5,02
O	40,25	40,14
ZnO	29,04	29,03

**) Diese zwei Analysen sind mit zwei Silbersalzen angestellt, die durch Behandlung des Schweisses in verschiedenen Perioden erhalten wurden.

Die Formel, welche sich diesen Zahlen am meisten nähert, ist $C_{10}H_8NO_{13}$, AgO.

Diese Formel zeigt den besondern Umstand, dass die Zahl der Kohlenstoffatome dieselbe ist, wie in der Harnsäure, dem Xanthikoxyd und der Inosinsäure, was einen Zusammenhang mit diesen Substanzen vermuthen lässt.

Die Milchsäure und Hidrotinsäure scheinen die einzigen mit den Alkalien verbundenen organischen Säuren in dem in absolutem Alkohol löslichen Theile zu sein; ich habe die Abwesenheit der Essigsäure und flüchtiger Säuren nachgewiesen; da nun die Menge der fixen Alkalien*) ebenso wie die der Milchsäure bestimmt worden ist, so muss das Fehlende fast genau der Menge Hidrotinsäure entsprechen, welche nothwendig ist, um das nicht mit Milchsäure verbundene Alkali zu sättigen.

In Aether löslicher Theil. Der Verdampfungsrückstand besteht allein aus *Harnstoff* und etwas Fett. Der Harnstoff konnte in sehr deutlichen und ziemlich grossen Krystallen erhalten und alle Eigenschaften desselben bestimmt werden.

Der an verschiedenen Tagen von demselben Individuum gesammelte Schweiss zeigte, wenn nicht Identität in dem Mengenverhältniss der darin enthaltenen Substanzen, so doch wenigstens nur geringe Schwankungen in den Verhältnissen der Bestandtheile:

Die Resultate einer Analyse mit 14 Liter sind:

	Auf 14 Liter.	Auf 100,000 Grm.
Chlornatrium	31,227	22,305
Chlorkalium	3,412	2,437
Schwefelsaure Alkalien	0,161	0,115
Phosphorsaure Alkalien	Spur	—
Phosphate der alkalischen Erden	Spur	—
Kalksalze	Spur	—
Albuminate der Alkalien**)	0,070	0,050
Epithelium	Spur	—
Milchsaures Natron und Kali	4,440	3,171
Hidrotinsaures Natron und Kali	21,873	15,623
Harnstoff	0,599	0,428
Fett	0,191	0,136
Wasser	13,938,027	9955,733

*) Der Versuch ergab die Abwesenheit von Ammoniak.

**) Die entsprechenden Urine enthielten kein Albumin.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der andrer Secretionen, so sieht man, dass die am meisten vorherrschende Substanz Kochsalz ist, ebenso wie im Urin; dasselbe gilt nicht von den Sulfaten, welche im Harn in viel grösserer Menge vorkommen als im Schweiss, der nur Spuren davon enthält. Dieser Umstand geht aus folgender Vergleichung deutlich hervor, welche mit gleichen Mengen Urin und Schweiss, die von demselben Individuum zu gleicher Zeit gesammelt waren, angestellt wurde.

	Schweiss 14 Liter.	Urin 14 Liter.
Chlorüre	34,639	57,018
Sulfate	0,160	21,709
Phosphate	Spur	5,381

Es ist bemerkenswerth, dass die Menge des Natrons und Kalis, welche durch den Schweiss in Verbindung mit organischen Säuren ausgeschieden wird, bei weitem die Menge übersteigt, welche man im Harn findet, was ich durch alkalimetrische Versuche mit den geglühten Auszügen nachweisen konnte.

Einige der organischen Stoffe des Schweisses finden sich auch im Harn; ein anderer Theil gehört allein dem Schweisse an; aber alle diese Substanzen sind stark oxydirt und haben schon während der Circulation eine ziemlich bedeutende Oxydation erlitten, ähnlich den durch die Nieren ausgeschiedenen Substanzen.

LXVI.

Versuche über die Vegetation. (3. Theil.)*) Einfluss des Ammoniaks in der Luft auf die Entwicklung der Pflanzen.

Von

Ville.

(*Compt. rend. XXXV*, 650.)

I. Wenn man der Luft Ammoniak zufügt, so entwickelt die Vegetation eine bedeutende Thätigkeit; der Einfluss dieses Gases wird bei einer Dose von 4 Zehntausentel schon nach 7 bis 10

*) Vergl. dies. Journ. LVIII, 10.

gen sichtbar, und zeigt sich von diesem Augenblicke an mit
mer wachsender Intensität.

Die anfangs blassgrünen Blätter färben sich mehr und mehr
nkel; es kommt ein Zeitpunkt, wo sie fast schwarz sind. Ihre
ele sind lang und aufrecht und ihre Oberfläche gross und glänzend.

Zu Ende der Vegetation findet man, dass die Ernte weit
der nämlichen Pflanzen, welche in reiner Luft vegetiren,
ertrifft, sie wiegt mehr und enthält fast die doppelte Menge
ckstoff.

Der Einfluss des Ammoniaks auf die Vegetation ist also ein
ppelter: 1) es befördert das Wachsthum der Pflanzen, 2) es
icht sie stickstoffreicher.

Die im Jahre 1850 in reiner Luft erhaltenen Ernten wogen
,19 Grm. (bei 120° getrocknet), wogegen die aus ammoniak-
ltiger Luft 110,06 Grm. wogen. Erstere enthielten 1,266 Grm.
ickstoff, letztere 4,313 Grm.

Die im Jahre 1851 in reiner Luft erhaltenen Ernten wogen
,72 Grm., sie enthielten 0,494 Grm. Stickstoff. Dieselben
nten, aus ammoniakalischer Luft erhalten, wogen 135,20 Grm.
d enthielten 1,501 Grm. Stickstoff.

1852 hatten 30 Weizenkörner in reiner Luft 11,86 Grm.
roh erzeugt und 47 Körner, welche 11,06 Grm. wogen. In
moniakalischer Luft hatte dieselbe Menge von Körnern 21,99
m. Stroh und 75 Samen, welche 1,89 Grm. wogen, hervor-
bracht.

Das in reiner Luft gewachsene Stroh enthielt 0,043 Grm.
ickstoff und das aus ammoniakalischer 0,165 Grm.

Die in reiner Luft gewachsenen Samen enthielten 0,022 Grm.
ickstoff, die in ammoniakalischer Luft 0,065 Grm.

II. Neben diesen allgemeinen Wirkungen des Ammoniaks
ebt es noch andere, welche veränderlich sind und von beson-
rn Bedingungen abhängen, jedoch dasselbe Interesse verdienen.

Man kann mittelst Ammoniak nicht allein die Vegetation
äftigen, sondern auch ihren Gang verändern, die Ausübung
wisser Functionen verlangsamen und die Entwicklung oder
rvielfältigung gewisser Organe übermässig beschleunigen.

Wenn die Anwendung dieses Gases schlecht geleitet ist, so
nn dies zu Unfällen Gelegenheit geben. Die, welche im Laufe
einer Untersuchung vorkamen, scheinen mir ein unerwartetes

Licht über den Mechanismus der Ernährung der Pflanzen zu verbreiten, sie haben mir wenigstens gezeigt, bei welcher Art der Anwendung das Ammoniak ein Hülfsmittel der Vegetatiou werden kann. Es versteht sich freilich, dass hier nur von der Vegetation in Gewächshäusern die Rede sein kann. Ich werde später erwähnen, welcher Ausdehnung seine Anwendung fähig ist.

III. Die Vegetation zeigt unter dem Einfluss des Ammoniaks, wenn die Pflanzen noch mehrere Monate vor der Blüthe stehen, nichts Besondres. Sie ist thätiger als in reiner Luft, aber es entstehen keine Störungen in der Aufeinanderfolge der Phasen, welche sie durchlaufen muss. Es geschieht sogar oft, dass die in reiner Luft cultivirten Pflanzen nicht blühen, während die in ammoniakalischer Luft gezogenen vollständig fructificiren. Aendert man die Umstände des Versuchs ab, setzt man die Pflanzen erst, wenn sie bis zur Blüthe gediehen sind, der Einwirkung des Ammoniaks aus, so ändern sich die Phänomene vollständig. Unter diesen neuen Umständen wird die Blüthe verzögert, die Vegetation nimmt einen neuen Aufschwung. Man könnte sagen, dass die Pflanze wieder in die bereits durchlebte Phase zurückgeht; der Stengel richtet sich auf und verzweigt sich nach allen Richtungen hin; sie treibt zahlreiche Blätter und dann, wenn die Jahreszeit nicht schon zu weit vorgeschritten war, Blüthen, welche aber alle unfruchtbar sind.

Macht man den Versuch mit Cerealien, deren röhrenförmige Stengel die Erzeugung neuer Zweige hindern, so ändert sich die Erscheinung, das Wachsthum des Stengels mit der Aehre wird gehemmt, während der Wurzelstock viele Nebensprossen treibt, die bald den Mutterstengel übertreffen. Auch in diesem Falle giebt die Pflanze keine Frucht.

IV. Alle diese Phänomene sind in den allgemeinsten Gesetzen der Physiologie vollständig begründet. Alle organisirten Wesen sind einem Gesetz der Ausgleichung unterworfen, welches die Harmonie zwischen den Functionen erhält und die Entwicklung der Organe regelt. So oft die Ausbildung eines Organs ausartet, so geschieht es auf Kosten eines andern Organs und so oft eine Function mit zu grosser Thätigkeit ausgeübt wird, geschieht es auf Kosten einer andern. Wenn die Organe der Vegetation, d. h. der Stengel, die Zweige und Blätter über ein

gewisses Maass hinaus sich entwickeln, so geschieht es auf Kosten der Organe der Reproduktion. Die Blüthen sind taub, die Pflanze trägt keine Frucht.

In dem vorstehenden Versuch war die bis zur Blüthe ausgebildete Pflanze ammoniakalischen Dämpfen ausgesetzt. Ihr Einfluss bedingte die Bildung einer gewissen Menge Blätter. Diese üppige Entwicklung neuer Blätter zerstörte das Ebenmaas zwischen den Functionen der Vegetation und der Reproduktion, und bewirkte, dass die ersten vor den andern vorherrschten.

V. Die Einwirkung des Ammoniaks geschieht nicht in allen Perioden des Pflanzenlebens mit derselben Activität. Die Erfolge sind von der Keimung bis zur Blüthe deutlicher, als von dieser letztern Periode bis zum Reifen der Früchte. Dieser Unterschied ist leicht begreiflich.

Bis zur Blüthezeit ruht die ganze Thätigkeit der Pflanze in den blättrigen Organen. Unter günstigen Einflüssen bildet sich eine grosse Menge Blätter, welche als Absorptionsorgane ihre Wirkung mit der Ursache, die ihre Entstehung bewirkte, vereinigen.

Von der Blüthe an wendet sich im Gegentheil die ganze Thätigkeit der Pflanze den Reproduktionsorganen zu. Ein Theil der Blätter verwelkt und fällt ab. Die, welche fortbestehen, haben bei weitem nicht die Dimensionen der ersten. Daraus folgt, dass die Absorptionsoberfläche sich vermindert hat.

Andrerseits nähert sich die Pflanze nach der Blüthe der äussersten Grenze der Entwicklung, welche sie erreichen muss. Diese beiden Betrachtungen erklären leicht die weniger ausgezeichneten Wirkungen des Ammoniaks während der zweiten Periode des Pflanzenlebens.

VI. Die Anwendung des Ammoniaks wird sich unfehlbar in Treibhäusern Eingang verschaffen. Die von mir unter diesen neuen Umständen erhaltenen Resultate sind so in die Augen springend, dass die praktische Frage als definitiv gelöst betrachtet werden kann. Bei einem Ammoniakgehalt von 0,025 Grm. auf den Cub.-Met. Luft (d. i. 0,00019 Grm., die Hälfte von dem, welche ich in meinen Versuchen angewendet hatte), habe ich eine ausserordentliche Thätigkeit der Vegetation eines Orchideenhauses hervorgerufen. In meiner Abhandlung wird man die Details dieser Anwendung finden.

VII. Während der trocknen Sommerhitze kann das Ammoniak Unfälle veranlassen; man wird daher wohl thun, den Gebrauch während der Monate Juni, Juli und August einzustellen. Die, welche ich beobachtet habe, entstanden immer unter denselben Umständen und mit Charakteren, deren Beständigkeit ein wohl bestimmtes Phänomen bekundet.

Sie sind vorzugsweise bei Pflanzen, deren Vegetation vorgeschritten, wahrzunehmen. Die Blätter werden gelb, ziehen sich zusammen und vertrocknen, obgleich die Atmosphäre mit Feuchtigkeit gesättigt ist; das Uebel verbreitet sich bis auf eine gewisse Menge Blätter der Spitze und die Pflanze stirbt ab. Diese Wirkung geht aus einem Missverhältniss zwischen der Menge der von den Blättern absorbirten Substanzen gegen die von den Wurzeln aufgenommenen hervor.

Im Allgemeinen sind nämlich die Wurzeln bestimmt, die Pflanzen mit mineralischen Substanzen zu versorgen. Wenn die Absorption dieser Substanzen eine gewisse Grenze überschreitet, so können die Pflanzen nicht alles Empfangene benutzen und es bilden sich auf der Oberfläche der Blätter salzige Efflorescenzen. Wenn nach starkem Regen trocknes Wetter eintritt, so beobachtet man diese Art Efflorescenzen häufig auf den breiten Blättern der Cucurbitaceen.

Wenn durch einen Zusammenfluss verschiedener Umstände die Thätigkeit der Blätter über die der Wurzeln vorwaltend wird, so ist die Absorption von organischen Elementen vorherrschend. Aus Mangel an einer hinreichenden Menge Mineralsubstanz können diese Elemente nicht genügend verwendet werden. Alsdann tritt ein merkwürdiges Phänomen ein: Was die Wurzeln der Pflanze nicht zuzuführen vermochten, schöpft die Pflanze aus sich selbst: es findet eine Resorption der Substanz aus einer gewissen Menge von Blättern statt.

In der Natur beobachtet man häufig Beispiele dieser Art. Resorption der ältern Organe, zum Nutzen der jüngern. Wenn man einen Portulakstengel in der Blüthe abreisst und ihn in den Schatten auf ein Blatt Papier bringt, so geht die Vegetation weiter, der Samen entwickelt sich und reift. In diesem Falle können die mineralischen Substanzen des Samens nicht aus dem Boden kommen, sie müssen aus dem eignen Gewebe der Pflanze

mmen. Die Unfälle, welche ich erwähnte, zeigten ein Phänen dieser Art.

VIII. Aus allen diesen Thatsachen ziehe ich die am Einıge schon erwähnten Schlüsse:

1) dass 4 Zehntausendtel Ammoniak, der Luft hinzugefügt, der Vegetation eine bedeutende Thätigkeit mittheilen;

2) dass Ernten, welche unter diesen Umständen erhalten worden sind, viel mehr Stickstoff enthalten, als ein gleiches Gewicht derer, welche in reiner Luft sich erzeugten.

Diesen Schlüssen füge ich noch folgende in Beziehung auf Perioden hinzu, in welchen das Ammoniak angewendet wern muss:

1) Wenn man die Einwirkung des Ammoniaks zwei oder drei Monate vor der Blüthezeit beginnt, so verfolgt die Vegetation ihren gewöhnlichen Gang und es entsteht keine Störung in der Aufeinanderfolge der Phasen, welche sie durchläuft.

2) Beginnt man die Anwendung, wenn die Pflanze im Aufblühen begriffen ist, so wird dieses gestört oder verlangsamt. Die Pflanze bedeckt sich mit Blättern und trägt keine Früchte.

LXVII.

Notizen.

1) Ueber Regenwässer

nd von Barral *(Compt. rend. XXXVI, 184)* neue Unterıchungen angestellt worden.

Dieselben waren in einem aus Platin gefertigten Udometer ı Observatorium zu Paris im Verlauf des Novembers vorigen ıhres gesammelt. Um jedoch vergleichende Analysen zu haben, urden Regenwässer gleichzeitig in einem gewöhnlichen Udometer ıfgefangen, vorzüglich um zu untersuchen, ob die Wässer gleiche

Mengen Stickstoff enthalten und ob sich derselbe genau auf gleiche Weise vertheile, in Stickstoff welcher im Zustande von Salpetersäure und in Stickstoff welcher im Zustande organischer Substanz oder Ammoniak gebunden ist.

Es wurden gefunden, der leichtern Vergleichung wegen auf die Hectare berechnet:

für die Wässer des gewöhnlichen Udometers 595 Grm. Stickstoff im Zustande des Ammoniaks und organischer Substanz gebunden, 771 Grm. im Zustande von Salpetersäure; insgesammt also 1366 Grm. Stickstoff;

für die Wässer des Udometers von Platin 551 Grm. Stickstoff im Zustande von Ammoniak und organischer Substanz, 659 Grm. in Form von Salpetersäure; insgesammt 1210 Grm. Stickstoff.

Die Differenzen in diesen Zahlen sind nur die Folge von Versuchsfehlern und lassen auf vollständige Gleichheit schliessen. Es wurde die grösste Sorgfalt darauf verwendet, die in Platin gesammelten Wässer ganz rein zu erhalten. Sie wurden im Udometer selbst filtrirt, je nachdem der Regen fiel, so dass er so viel als möglich mit Staub oder irgend einem Insect nicht in längerer Berührung blieb. Das Instrument wurde übrigens zwischen den Regen mit chemisch reinem Wasser gewaschen, um, wenn der Boden trocken geworden war, die vom Winde herzugeführten Staubtheilchen zu beseitigen. Zuletzt wurde das Wasser, um die gelösten Substanzen zu concentriren, in einer Platinretorte destillirt.

Zur Bestimmung des im Regenwasser im Zustande verschiedener Verbindungen gelösten Stickstoffs war es nöthig, zuerst mit Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure und dann etwas kohlensauren Kalis zu destilliren. Eine Destillation geschah ohne allen Zusatz, um den Rückstand und die nicht flüchtigen Substanzen des Regens zu bestimmen. Die angewendete Regenmenge betrug 5,57 Liter. In der Platinschale blieb ein gelblicher Rückstand, welcher 183 Milligrm. wog.

Derselbe wurde nach einander mit Aether, Alkohol von 36° und Wasser behandelt; es fanden sich auf diese Weise:

In Aether lösliche Substanz	62	Milligrm.
In Alkohol von 36°	12	„
In Wasser	94	„
Unlösliche Substanz	15	„
	183	Milligrm.

Die in Wasser lösliche Substanz bestand fast nur aus schwefelsaurem Kalk; die in Alkohol lösliche aus Chlornatrium. Die [illegible]lich gefärbte ätherische Lösung hinterliess nach der freiwil[illegible]en Verdampfung kleine sehr gut ausgebildete Nadeln. Diese [illegible]inen Krystalle verbrannten, auf Platinblech erhitzt, mit einem [illegible]ken Rauche, und gaben einen schwarzen Rückstand vom An[illegible]hen der Kohle, der bei weiterem Erhitzen vollständig verschwand.

Mit wenig Kali behandelt gaben sie eine reichliche Entwick[illegible]ng von Ammoniak. Diese Versuche beweisen, dass sie aus [illegible]ner stickstoffhaltigen organischen Substanz bestehen.

Die 15 Milligrm. in Wasser unlösliche Substanz lösten sich [illegible] Königswasser und waren Eisenoxyd. Die Anwesenheit dieses [illegible]rpers in solchen Mengen würde befremden, wenn man sie [illegible]cht als von den Eisentheilchen herrührend betrachten müsste, [illegible]lche bei der Behandlung des Platins des Udometers mit eiser[illegible]n Werkzeugen zurückgeblieben und durch die Länge der Ein[illegible]rkung des Regens oxydirt waren.

Die kleinen Zahlen von Milligrammen werden beträchtlich, [illegible]nn man sie auf die Regenmenge berechnet, welche auf 1 [illegible]ctare Land fällt. Sie betragen dann für den einzigen Monat [illegible]vember vor. J.:

6,8	Kilogrm.	stickstoffhalt. organische Substanz,
10,0	„	schwefelsauren Kalk,
1,3	„	Chlornatrium.

[illegible]) *Ueber die Anwesenheit der Borsäure in den warmen alkalischen schwefelhaltigen Wässern von Olette (östl. Pyrenäen).*

Die Aehnlichkeit, welche die warmen Wässer der Pyrenäen [illegible] gewisser Beziehung mit denen von Toskana zeigen, veran[illegible]sste Bouis (*Compt. rend. XXXVI, 229*), in den ersteren die [illegible]rsäure zu suchen und er wählte dazu das Wasser von Olette, [illegible]lches 78° warm ausströmt.

Es quillt in einem quarz- und feldspathhaltigen Gestein, [illegible]elches sich durch die corrosive Einwirkung des Wassers zer[illegible]tzt. Zur Nachweisung der Borsäure bediente sich Bouis des

Verfahrens von H. Rose. Der Verdampfungsrückstand einer bestimmten Menge Wasser ergab mit Salzsäure angesäuert die charakteristische rothe Färbung des Curcumapapiers durch Borsäure. Der Verf. fand aber, dass die Färbung viel lebhafter wird, wenn das Papier nach mehrmaligem Eintauchen in die zu prüfende Lösung und Trocknen mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser befeuchtet wird.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist so gross, dass 500 Cub.-Centim. Wasser in einer Platinschale verdampft, genügten, die Borsäure in den Wässern von Olette nachzuweisen, die nach der Intensität der Färbung zu urtheilen, in einiger Menge vorhanden zu sein scheint.

Die Säure muss in diesen Wässern an Natron gebunden sein, wie die, welche man in China, Persien und Peru findet. Die Quellen von Toskana enthalten dagegen bekanntlich freie Borsäure.

---

3) *Ueber das Chinidin.*

Von L. Pasteur.

(*Compt. rend. XXXVI*, 26.)

In den Untersuchungen über das Chinidin finden sich sehr bedeutende Abweichungen und Widersprüche. Ich glaube alle Schwierigkeiten beseitigt zu haben, indem ich aus gewissen Chinidinsorten des Handels zwei verschiedene Alkaloide auszog, die in Krystallform, Löslichkeit, Rotationsvermögen sehr von einander abweichen. Das eine ist wasserfrei, das andere wasserhaltig. Das Gemenge der beiden Substanzen in veränderlichen Verhältnissen hat alle die erwähnten Widersprüche veranlasst.

Ohne jetzt mich auf weitere Erörterungen über diese Produkte einzulassen, beschränke ich mich auf die Details von zwei vergleichenden Versuchen, welche die Grösse des Rotationsvermögens bei einer Temperatur von 13° bestimmen.

Menge der wirksamen Substanz	0,0127026	0,0127026
„ d. absoluten Alkohols b. 13°	0,9372974	0,9372974
Spec. Gewicht der Lösung b. 13°	0,78393	0,78393
Länge der Beobachtungsröhre	500 Mm.	500 Mm.
A[illegible]	12,48° rechts	7,2° links
[illegible]rmögen	250,75° r.	144,61° l.

Ich werde zeigen, dass das Alkaloid, welches nach rechts ablenkt, *in entgegengesetzter Richtung*, als das Chinin, in viel grösserer Menge vorhanden ist und mit dem Chinin die grösste Analogie zeigt.

Ich habe Grund zu glauben, dass Leers (dies. Journ. LVIII, 21) das eine der Alkaloide rein, unvermengt mit dem andern untersuchte, wogegen van Heyningen grösstentheils mit dem zweiten Alkaloide gearbeitet hat, welches die Polarisationsebene nach rechts dreht.

---

4) *Analysen norwegischer Mineralien.*

Von J. N. Berlin.

(Pogg. Ann. LXXXVIII, 160.)

1. *Tachyaphaltit* hat seinen Namen von ταχὺς und ἄφαλτος erhalten, weil es beim Zerschlagen des Muttergesteins leicht herausspringt. Herr Weibye, der Entdecker des Minerals, beschreibt es so: Krystallsystem ein- und zwei-achsig (tetragonal, quadratisch), Krystalle dick, kurz, prismatisch, ähnlich den Zirkon- und Oerstedit-Krystallen. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Bruch muschlig. Oberfläche matt, häufig mit grauem Staub überzogen. Farbe dunkel röthlichbraun. Strich isabellgelb. Undurchsichtig — durchscheinend in dünnen Kanten. Härte zwischen Feldspath und Apatit. Spec. Gew. 3,6.

Fundort: in granitischen Ausscheidungen des Gneusses bei Krageröe, von braunem Titanit begleitet.

In der Platinzange vor dem Löthrohr erhitzt, ist es unschmelzbar, wird dabei schmutzig weiss. Im Kolben giebt es Wasser, welches etwas fluorhaltig ist; mit Phosphorsalz Eisenreaction und Kieselskelett, von Borax schwer gelöst; mit Soda auf Platinblech schmutzig gelbbraune Schlacke.

Fein gepulvert wird das Mineral nur theilweise und langsam von Salzsäure zerlegt, ebenso von schmelzendem kohlensauren Natron; aber von schmelzendem sauren schwefelsauren Natron wird es völlig zersetzt.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

Kieselsäure	34,58
Zirkonerde	38,96
Thorerde (?)	12,32
Eisenoxyd	3,72
Thonerde	1,85
Wasser	8,49
	99,92

Ob das im Ueberschuss von Oxalsäure lösliche, nach dem Glühen in Säuren unlösliche Oxyd Thorerde war oder vielleicht eine der im Eudialyt vorhandenen Erden konnte wegen der kleinen Menge der Substanz nicht ausgemacht werden.

2. *Erdmannit.* Fundort: angeblich Insel Stoköen im Langofundsjord bei Brevig. Eigenschaften: dunkelbraun, glasglänzend, in dünnen Splittern durchscheinend. Spec. Gewicht 3,1. Unkrystallisirt, eingesprengt als Körner oder Blättchen.

Herr Blomstrand erhielt aus 0,5 Grm. als Resultat für die procentige Zusammensetzung:

Kieselsäure	31,85
Kalkerde	6,46
Oxyde des Cers und Lanthans	34,89
Thonerde	11,71
Eisenoxydul	8,52
Manganoxydul	0,86
Yttererde	1,43
Wasser und Verlust	4,28

Zusammensetzung sowohl als äussere Eigenschaften bekunden die Verwandtschaft des Minerals mit den Orthiten.

Ein anderes aus der Nähe von Brevig stammendes, auch mit dem Namen Erdmannit bezeichnetes Mineral hatte 4,2 spec. Gewicht und wies sich als Zirkon aus.

---

5) *Atomgewicht des Vanadins.*

Das Atomgewicht des Vanadins berechnet sich, wie von Rücker (dies. Journ. LVII, 58) gezeigt worden, nach den von Berzelius Lehr. d. Chem. 5te Aufl. III. Bd. 1207 mitgetheilten Grundlagen zu 655,7, nicht aber zu 856,892, welche Zahl in den Tabellen steht. Indessen ist die letztere dennoch die richtige Zahl, wie Schneider (Pogg. Ann. 1853, No. 2) bei Ver-

gleichung mit der Originalabhandlung von B. (Pogg. Ann. XXII, 14) gefunden hat. Im Lehrbuche heisst es, 100 Th. Vanadinsäure verloren beim Glühen in Wasserstoffgas in vier Versuchen 20,9 u. s. w. Aus der Originalabhandlung ergiebt sich aber, dass hier ein Versehen stattgefunden hat, denn den Versuchen zufolge waren vielmehr 100 Theile Suboxyd verbunden mit 20,9 Sauerstoff u. s. w. Demzufolge ist das Aequivalent des Vanadins 856,87 oder 68,55 für H = 1.*)

---

6) *Zusammensetzung gewisser Basalte und metamorphischer Gesteine*

untersuchte Andrews (Chem. Gaz. Oct. 1852, 416) unter dem Mikroskop und konnte dabei im Basalte unterscheiden: Augit, Magneteisenstein, Schwefelkies und farblose Krystalle von Zeolithen. Die metamorphischen Gesteine von Portrush stellen einen halbdurchsichtigen Teig von homogener Structur mit unzählig vielen Schwefelkies-Krystallen dar. Aus allen Basalten im N.-O. Irlands lässt sich Magneteisenstein in grössern oder geringern Mengen durch den Magnet ausziehen, eben so auch aus Graniten, Urkalk, Magnesiakalkstein und manchen metamorphischen Gesteinen; im Dachschiefer, Serpentin und Marmor finden sich zweifelhafte Spuren davon.

In den Basalten liess sich auch das Eisen im metallischen Zustande nachweisen. Zu diesem Zweck pulverisirte A. im Porzellanmörser, entfernte zuvor die magnetischen Theile und brachte auf das unter das Mikroskop gelegte Pulver eine saure Lösung von Kupfervitriol, und konnte dann die krystallinische Ausscheidung von metallischem Kupfer beobachten, am deutlichsten und reichsten bei einem grobkörnigen Basalt von Slievemish (Grfsch. Antrim), weniger gut bei dem feinkörnigen von Giant's Causeway. Andeutungen für Anwesenheit von Eisen fanden sich auch in dem harten Liasschiefer von Portrush und dem Trachyt der Auvergne.

---

*) In Bezug auf das Aeq. des Wolframs erklärt sich Herr Schneider gegen das von Herrn Rücker aus mehreren Versuchsreihen gezogene Mittel.

7) *Bestimmung des Zinks der Bronzen und des Messings und Trennung des Zinkoxyds vom Kupferoxyde.*

Bobierre fand (*Compt. rend. XXXVI, 224*) bei seiner Untersuchung über die chemische Constitution des zum Schiffsbeschlage bestimmten Messings in der Trennung des Zinks und Kupfers so bedeutende Schwierigkeiten, dass er die bis jetzt bekannten Methoden wenn nicht ungenügend, so doch für unfähig hielt, in den untersuchten Fällen genaue Resultate zu geben.

Die von ihm angewendete Methode gründet sich auf bekannte Thatsachen; man weiss, dass die Flüchtigkeit des Zinkes eine Trennung desselben vom Kupfer gestattet; ferner, dass das Zink im Wasserstoffstrome leicht verdampft. Man erhitzt eine Zink-Kupferlegirung in einem kleinen Porzellanschiffchen höchstens ¾ Stunden lang bis zum Rothglühen und leitet einen raschen Strom Wasserstoffgas darüber. Diese Methode lieferte dem Verf. in einer grossen Menge Versuche fortwährend sehr genaue Resultate.

Der Verf. hat bewiesen, dass in den Umständen, unter denen die Methode angewendet wird, sich kein Blei verflüchtigt, so dass, wenn dieses Metall in der Bronze oder im Messing vorhanden ist, seine Anwesenheit die Genauigkeit der Analyse gar nicht beeinträchtigt. Die Legirungen von Zink und Eisen können nach dieser Methode sehr rasch analysirt werden.

---

8) *Zucker im Harn der Epileptischen.*

Michéa und Alvaro Reynoso haben (*Compt. rend. XXXVI, 230*) durch zahlreiche Versuche bestimmt nachgewiesen, dass der Harn der Epileptischen nach den Anfällen Zucker enthält. Sie fanden jedoch, dass die besten und entscheidensten Methoden zur Nachweisung die Gährung und die Flüssigkeit von Barreswil sind; dass man jedoch auch bei Anwendung der letztern gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachten muss. Die organischen Substanzen des Urins müssen zuvor durch Bleizuckerlösung gefällt und das überschüssige Blei durch kohlensaures Natron abgeschieden werden; nachdem der Harn concentrirt ist, setzt man die Lösung von Barreswil hinzu und

hitzt zum Kochen. Werden die organischen Substanzen zuvor cht abgeschieden, so ist die Gegenwart des Zuckers nicht mit cherheit nachzuweisen; man erhält sogar oft Reactionen, welche f die Anwesenheit desselben schliessen lassen, ohne dass eine ıur davon im Urin vorhanden ist.

---

9) Ein neues fossiles Harz.

s den Steinkohlengruben in der Nähe von Wigan beschreibt . Mallet (Phil. Magaz. IV. Ser. Oct. 1852, 261). Es findet :h in kleinen runden oder ovalen Körnern von der Grösse ıer Erbse bis zu der einer Haselnuss, deren zwei oder drei ıweilen zusammenhängen. Es ist zerbrechlich, zeigt muscheligen uch, ist im reflectirten Licht schwarz, im durchgehenden dunkel thlichbraun, Strich zimmtbraun, in dünnen Splittern durchheinend; Glanz zwischen Harz- und Glasglanz, ziemlich stark inzend. Spec. Gewicht = 1,136. Härte = 3. Besitzt gelvert einen schwachen Harz-Geruch.

Auf Platinblech erhitzt bläht es sich auf, entzündet sich wie ıch und verbrennt mit unangenehmem empyreumatischen Gech und russender Flamme, hinterlässt schwer verbrennliche ıhle und wenig Asche. In einem an dem einen Ende verschlosnen Glasröhrchen erhitzt giebt es etwas Wasser, bläht sich f, schmilzt, indem sich eine geringe Menge gelblich braunes ıl von widrigem empyreumatischen Geruch entwickelt und ıterlässt Kohle. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ustischen und kohlensauren Alkalien oder verdünnten Säuren; ncentrirte Salpetersäure wirkt nur langsam darauf ein. Zur ıalyse wurde es fein gepulvert mit Wasser, Alhohol und Aether kocht, zur Entfernung einer öligen Substanz, und dann bei 0° F. getrocknet.

9,52 Grm. so gereinigtes Harz gaben 0,35 Grm. Asche = 3,68 p. C.), welche hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk it Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd bestand. ickstoff wurde nicht gefunden. Die Verbrennung mit chromurem Blei gab Zahlen, welche folgenden Procenten entrechen:

C	76,74	77,15
H	8,86	9,05
O	10,72	10,12
Asche	3,68	3,68
	100,00	100,60

Die Formel $C_{10}H_7O$ oder $C_{40}H_{28}O_4$ verlangt:

C	77,05
H	8,99
O	10,28
Asche	3,68

Die Formel mit 40 C scheint deswegen angemessen, weil andere fossile Harze dieselbe Menge C enthalten. Das Harz unterscheidet sich aber von diesen durch 4 At. H, wenn man die höhere Zahl der Kohlenstoffatome, oder durch ein Atom, wenn man die kleinere annimmt.

Wegen der Härte, wodurch es sich von den andern Harzen dieser Classe unterscheidet, schlägt der Verfasser vor, es Scleretinit (σκληρὸς-ῥητίνη) zu nennen.

---

10) *Ueber die Verbindungen der Borsäure mit dem Silberoxyd.*

Von H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Das merkwürdige Verhalten der Borsäure gegen Silberoxyd, welches der Verfasser zum Theil schon vor sehr langer Zeit untersucht hat, ist ihm die eigentliche Veranlassung zu der grossen und umfassenden Arbeit über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen geworden. Er hatte schon damals gefunden, dass eine verdünnte Auflösung von Borax gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd sich ganz anders verhalte, als eine concentrirte. Aus letzterer wurde weisses borsaures Silberoxyd erhalten, das in vielem Wasser vollkommen auflöslich ist, während durch eine verdünnte Boraxauflösung reines Silberoxyd von gelbbrauner Farbe niedergeschlagen wird, das auch durch vieles Wasser nicht gelöst wird. Es wurde dabei bemerkt, dass also in einer verdünnten Auflösung von Borax die Wirkung der Borsäure durch den Einfluss des Wassers so gänzlich verschwinde, dass sie nur wie reines Alkali gegen dieselbe wirkt.

Werden concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte von *neutralem Borax* ($\dot{N}a\dddot{B}+8\dot{H}$) und von salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte mit einander vermischt, so entsteht ein Niederschlag von schmutzig-gelber Farbe und von käsiger Beschaffenheit. Wird derselbe nach dem Filtriren nicht ausgewaschen, sondern zwischen Fliesspapier gepresst, so besteht er fast aus neutralem borsauren Silberoxyd, $\dot{A}g\dddot{B}+\dot{H}$, und nur gegen 10 Atome dieser Verbindung ist 1 Atom freies Silberoxyd vorhanden, wodurch der Niederschlag seine gelbliche Farbe erhalten hat. Wird derselbe aber nach dem Filtriren mit kaltem Wasser gewaschen, so wird dem borsauren Silberoxyd dadurch fast alle Borsäure entzogen. Das Auswaschen kann aber auch schon wegen der Löslichkeit des Silberoxyds selbst, nicht so weit fortgesetzt werden, dass das Waschwasser durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure sich nicht mehr trübt. Bei der Untersuchung fand sich in dem Niederschlage, der während des Trocknens Kohlensäure aus der Luft anzieht, nur 1 Atom Borsäure gegen 6 At. Silberoxyd.

Werden concentrirte Lösungen beider Salze kochend mit einander vermischt, so entsteht sogleich ein brauner Niederschlag, dessen Farbe noch dunkler wurde, als das Ganze einige Zeit hindurch im Kochen erhalten worden war. Er bestand nur aus Silberoxyd, und war wegen der Löslichkeit desselben nicht mit heissem Wasser auszuwaschen. Während des Trocknens zog er Kohlensäure an.

Werden concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte von *gewöhnlichem Borax* und von salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag; aber in der filtrirten Flüssigkeit ist viel borsaures Silberoxyd aufgelöst. Wird er, ohne ausgewaschen zu werden, nach dem Filtriren zwischen Fliesspapier gepresst, so hatte er zufolge einer Untersuchung die Zusammensetzung $3\dot{A}g+4\dddot{B}$. Aber nicht immer ist er von dieser Zusammensetzung. Denn das auf ähnliche Weise erhaltene borsaure Silberoxyd, das der Verfasser in früherer Zeit untersuchte, hatte die Zusammensetzung $\dot{A}g\dddot{B}$. Es war freilich etwas ausgewaschen worden.

Werden concentrirte Lösungen beider Salze in der Kälte mit einander vermischt, und der entstandene weisse Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bräunt er sich stark auf der

Oberfläche, während er im Innern noch weiss bleibt. Als er so lange ausgewaschen worden war, dass das Waschwasser keine Salpetersäure mehr enthielt, so hatte er wesentlich die Zusammensetzung $4\dot{A}g + 5\dddot{B}$, doch enthielt er noch etwas Natron.

Werden concentrirte Lösungen beider Salze in gleichen Atomgewichten kochend mit einander vermischt, so ist die Fällung zuerst weiss, wird aber bald schmutzig grau, und hat, wenn sie nicht ausgewaschen, sondern nach dem Filtriren zwischen Fliesspapier gepresst wird, die Zusammensetzung $\dot{A}g\dddot{B} + \dot{H}$. Wird aber nach dem Vermischen der kochenden Lösungen das Ganze bis zum Kochen erhitzt, so wird der graue Niederschlag braun, und diese Farbe wird in eine tiefschwarzbraune verwandelt, wenn das Kochen einige Zeit hindurch fortgesetzt wird. Wird die Verbindung nach dem Filtriren mit heissem Wasser ausgewaschen, so enthält das Waschwasser sehr viel borsaures Silberoxyd aufgelöst, und es bleibt reines Silberoxyd, das während des langen Auswaschens Kohlensäure aufgenommen hat, zurück.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorf und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Fünften Bandes dritte Lieferung (in der Reihe die 29ste Lieferung). Braunschweig. Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1852.

Rob. Galloway's Vorschule der qualitativen chemischen Analyse für den ersten Unterricht auf Schulen und Universitäten, so wie insbesondere zum Privatgebrauch. Deutsch mit Zusätzen und Anmerkungen von Dr. Th. Gerding. Mit IX. Tafeln. Leipzig 1853. Verlag der Renger'schen Buchhandlung.

LXVIII.

Ueber eine Modification des Wasserstoffs.

Von

G. Osann.

In meinem letzten Aufsatz über den Ozon-Sauerstoff hatte ich die Beobachtung niedergelegt, dass, wenn man auf Bleche, sowohl gewöhnlichen als amalgamirten, als destillirten Zinks, feuchte Lakmus- und geröthete Lakmuspapiere legt, nach einiger Zeit sowohl saure als alkalische Reactionen wahrzunehmen sind. Diese Reactionen können nicht wohl von etwas Anderem herrühren, als von der Zersetzung der beim Lakmus befindlichen Salze durch die Pole der auf den Zinkflächen befindlichen secundären Ketten. Um dieser Beobachtung mehr Umfang zu geben, habe ich ferner noch folgenden Versuch angestellt. Es wurden dieselben Reagenspapiere in feuchtem Zustand auf 6 Metallplatten, nämlich: Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Zinn und Silber gelegt und dafür Sorge getragen, dass sie sich nass erhielten. Der Erfolg war: Zink, wie früher, Eisen, alkalische Reaction, auf dem blauen Papier waren nur braune Flecken von Eisenoxyd wahrzunehmen, Blei, stark alkalische Reaction, Kupfer, alkalische Reaction, Zinn, schwach alkalisch, Silber, keine Reaction. Dass auf den vier Metallen nur alkalische Reactionen beobachtet wurden, rührt offenbar nicht davon her, dass nur einseitig Base reagirt hat, sondern dass die blauen Papiere weniger empfindlich für saure Reactionen sind, als die gerötheten für alkalische. Es war mir nun bemerkenswerth zu ermitteln, ob die Stärke dieser Kette so weit gehen könne, dass hierdurch Wasser zersetzt werde. Zu dem Ende wurden folgende zwei Versuche angestellt. In einem oben zugeschmolzenen Glasröhrchen wurde ein amal-

gamirtes Zinkstängelchen gebracht. Hierauf wurde eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Zinkoxyd in das Gläschen gegossen und dasselbe mit seinem offnen Ende unter dieselbe Flüssigkeit gestellt. Auf gleiche Weise wurde mit einem Stängelchen Eisen und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul verfahren. Einen Tag nach Einleitung dieses Versuches bemerkte ich an der Oberfläche beider Stängelchen kleine Gasbläschen, welche sich bei Erschütterung der Röhre ablösten und in den obern Raum des Gläschens aufstiegen. Diese Bildung von Gasbläschen wiederholte sich jeden Tag. Nach Verlauf von drei Wochen hatte sich so viel Gas in dem obern Theile der Röhre angesammelt, dass das Gas untersucht werden konnte. Es ergab sich bei der Untersuchung als Wasserstoffgas. Zugleich konnten am Zink, wie am Eisen schwarze Stellen beobachtet werden. Diese rührten offenbar bei ersterem von Suboxyd, bei letzterem von Oxydul her. Die schwarzen Stellen am Eisen traten stärker hervor, als am Zink; auch war die Gasentwicklung am Eisen stärker. Das Eisen sah mit der Loupe betrachtet wie marmorirt aus, nämlich schwarze und helle Stellen, gleichmässig auf der ganzen Oberfläche vertheilt. Nach diesen Versuchen kann es keinem Zweifel unterworfen sein, dass sich das Wasser zersetzt hatte und dass in Folge der Zersetzung sich die Metalle oxydirt hatten und eine Ausscheidung von Wasserstoffgas stattgefunden hatte.

Dieser Versuch ist in mehrfacher Beziehung bemerkenswerth. Er ist es in Hinsicht auf die Auflösung der Metalle durch Säuren, indem bei Einwirkung dieser die secundären Ketten nothwendig einen Einfluss ausüben müssen. Man hat für die Auflösung leicht oxydirbarer Metalle durch Sauerstoffsäuren, bei welcher sich Wasserstoffgas entwickelt, eine ältere und neuere Erklärung. Erstere nimmt an, dass die Säure vermöge prädisponirender Verwandtschaft zu dem Oxyde des Metalls wirke und dass also z. B. bei der Auflösung des Zinks durch verdünnte Schwefelsäure das Wasser zersetzt werde, um dem Zink Sauerstoff abzutreten, damit dieser sich mit der Schwefelsäure verbinden könne. Diese Erklärung kann jedoch nicht als physikalisch begründet betrachtet werden, denn man sieht nicht ein, wie ein Körper zu einem andern eine Vereinigungskraft haben kann, der noch gar nicht existirt.

Die neuere Ansicht sucht die Wirkung der in Rede stehenden
erstoffsäuren mit den Wasserstoffsäuren in Einklang zu bringen.
betrachtet sie die Schwefelsäure SO_3, OH als SO_4, H und denkt
h das schwefelsaure Zinkoxyd als SO_4, Zn. Auf diese Weise
irde sich der Wasserstoff eben so entwickeln, wie sich der
sserstoff entwickelt, wenn ClH mit Zink in Berührung kommt.
ese Ansicht hat das gegen sich, dass SO_4 ein rein hypothe-
cher Stoff ist, der noch gar nicht dargestellt worden ist.
nsequenter Weise müssten nun auch bei anderen Säuren,
lche Metalle unter Wasserstoffgasentwicklung auflösen, ähnliche
sammensetzungen angenommen werden. So müsste, da die
osphorsäure ebenfalls zu diesen Säuren gehört, eine Verbin-
ng PO_8 angenommen werden.

Dagegen kann die Entwicklung von Wasserstoffgas in Folge
auf der Oberfläche leicht oxydirbarer Metalle befindlichen se-
ndären Ketten bei Einwirkung besagter Säuren als eine noth-
ndige Folge betrachtet werden. Wenn wir schon sehen, dass
k und Eisen in Berührung mit Auflösungen von schwefelsaurem
koxyd und Eisenoxydul Wasser zersetzt, so muss dies in
em noch höheren Grade der Fall sein, wenn anstatt obiger
lösungen besagte Säuren angewendet werden. Und zwar
sen sich drei Gründe dafür aufführen. Erstlich sind diese
uren bessere Leiter der Electricität, als angeführte Salzlösungen,
eitens wird das sich bildende Oxyd stets durch die Säuren
gelöst und diese hierdurch fortwährend mit frischer Metall-
che in Berührung gehalten und endlich erhöht sich die Tem-
atur, wodurch die Flüssigkeiten bessere Leiter werden. Aus
sen drei Ursachen ergiebt sich die stärkere Entwicklung von
sserstoffgas und die raschere Auflösung des Metalls.

Der Versuch ist zweitens bemerkenswerth in Rücksicht auf
s dunkle Gebiet der katalytischen Wirkungen. Die beiden
igen Fälle der Zersetzung des Wassers sind, in wiefern die
Metallstängelchen umgebenden Flüssigkeiten nicht unmittelbar
emisch auf sie einwirken, offenbar als katalytische Wirkungen
betrachten. In vorliegendem Fall lässt sich jedoch die ka-
lytische Wirkung aus der Thätigkeit der auf der Oberfläche
findlichen secundären Ketten erklären.

Von besonderer Wichtigkeit ist dieser Versuch aber in Be-
eff der Theorie der hydroelektrischen Kette. Wir gelangen

nämlich durch die hier mitgetheilten Thatsachen auf einen Standpunkt, auf welchem wir die etwas sonderbare Anordnung der Atome der Flüssigkeit vor der Schliessung der Kette und die Wanderung derselben nach der rechten und linken Seite der Kette, nach Schliessung, wie es die chemische Ansicht annimmt, nicht mehr nöthig haben. Durch die Wirkung der secundären Kette des leicht oxydirbaren Metalls ist schon das damit in Berührung befindliche Elektrolyt zersetzt und der positive Bestandtheil desselben, in obigen Fällen der Wasserstoff, befindet sich bereits auf der Oberfläche desselben.

Bei Benutzung dieser Thatsachen zu einer Theorie der Kette stossen wir zunächst auf zwei Fragen, nämlich in welchem Zustand befindet sich der an der Oberfläche des Zinks ausgeschiedene positive Bestandtheil des Elektrolyts (d. Wasserstoff) und zweitens, wodurch wird er nach Schliessung der Kette vom Zink hinüber zum Platin geführt. Was die erste Frage betrifft, so scheint es mit den Gesetzen der Physik in Widerspruch zu stehen, dass sich Gas trotz seiner specifischen Leichtigkeit in der Flüssigkeit erhalten könne. Dass dies jedoch möglich ist, sehen wir aus vielen Fällen hervorgehen. Giesst man Champagner in ein Glas, so hört die Flüssigkeit bald auf zu schäumen und man gewahrt keine Gasentwicklung in der Flüssigkeit mehr. Gleichwohl ist noch eine Menge Gas mechanisch in derselben enthalten. Man braucht nur das Glas zu erschüttern, indem man z. B. mit der Hand auf die Oeffnung desselben schlägt, um auf der Stelle eine starke Gasentwicklung zu haben. Ich erkläre mir diese Erscheinung auf folgende Weise. Jedes Gasbläschen wird von einer Haut der Flüssigkeit umgeben, welche specifisch dichter ist, als die übrige Flüssigkeit. Grade wie diess auch der Fall ist mit der Haut, welche eine Flüssigkeit bedeckt, auf welche man bekanntlich eine Nähnadel legen kann, die sich schwimmend darauf erhält, obwohl sie beinahe achtmal schwerer ist als das Wasser. Durch Vergrösserung des Volums der Gasbläschen, welches durch das Zusammentreten mehrerer erfolgt, wird die Haut ausgedehnter, hierdurch dünner, reisst und das Gasbläschen erhebt sich nach der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit kann jetzt eben so wenig das Aufsteigen der Gasblasen zurückhalten, als sie im Stande ist, ein Stück Eisen von einem grösseren Umfang als das einer Nähnadel auf ihrer Ober-

fläche schwimmend zu erhalten. — Es kommt hierbei jedoch noch ein anderer Punkt in Betracht. Ist nicht der im ersten Moment an der Oberfläche des Zinks ausgeschiedene Wasserstoff in einem andern Zustand, als nachher, nachdem er gasförmig geworden ist? In dieser Beziehung habe ich zwei Versuche angestellt, welche es mir ausser allen Zweifel setzen, *dass der Wasserstoff sich hier in einer andern Modification, als der gewöhnlichen, befindet.*

Zersetzt man verdünnte Schwefelsäure dergestalt durch den Strom, dass man zur positiven Elektrode Platin, zur negativen Kohle anwendet, so gewahrt man, wenn die Stromstärke nicht zu stark ist, dass die Wasserstoffgasentwicklung an der Kette später eintritt, als die Sauerstoffgasentwicklung am Platin. Es nimmt also die Kohle in ihre Poren eine gewisse Menge Wasserstoff auf und erst, wenn diese damit erfüllt sind, entwickelt sich das Wasserstoffgas an der Oberfläche derselben. Bringt man nun die Kohle, nachdem sich eine Zeit lang Wasserstoffgas an ihr entwickelt hat, in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt sich alsbald metallisches Silber an der Oberfläche derselben nieder. Da nun Wasserstoffgas in seinem gasförmigen Zustand diese Eigenschaft nicht hat und Kohle unter diesen Umständen ebenfalls keine Zersetzung dieses Salzes hervorbringt, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass der Wasserstoff sich hier in einem eigenthümlichen Zustand befindet, vermöge welches er die Zersetzung des Silberoxyds zu bewirken vermag. Dieser Zustand ist offenbar dem entsprechend, in welchem sich der Sauerstoff als Ozon befindet; ich schlage daher auch hier vor, den Unterschied dieser beiden Zustände dadurch zu bezeichnen, dass man den durch Elektricität hervorgerufenen Zustand mit dem Namen der elektrischen, den andern mit dem der thermischen Modification belegt. Man könnte vielleicht gegen diese Ansicht die Einwendung machen, dass die Reduction des Silbers durch die Kohle geschehe, welche dadurch, dass sie eine Zeit lang als negative Elektrode gedient hat, eine reducirende Kraft erlangt habe. Dass dies jedoch nicht richtig ist, ergiebt sich aus folgendem Versuch. Auch das Schwammplatin hat die Eigenschaft, den Wasserstoff, bei der Zersetzung des Wassers durch den Strom, zurückzuhalten, so dass erst nach einiger Zeit sich das Gas an der Oberfläche desselben entwickelt. Es ist jedoch zum

Gelingen dieses Versuches nöthig, dass der zersetzende Strom nicht zu stark wirkt. Bringt man nun Schwammplatin, welches eine Zeit lang in verdünnter Schwefelsäure als negative Elektrode gedient hat, in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wird ebenfalls Silber ausgeschieden. Man kann das ausgeschiedene Silber schon mit der Loupe erkennen. Um jedoch keiner Täuschung unterworfen zu sein, wurde das Platinblech, an welchem mittelst Platindraht das Schwammplatin befestiget war, nachdem es in der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd sich befunden hatte, mit Wasser ausgewaschen, bis das letzte Auswaschwasser mit Salzsäure geprüft keine Reaction auf Silber zeigte und hierauf in Salpetersäure gebracht. Nachdem es eine Zeit lang darin sich befunden hatte, während die Flüssigkeit erwärmt wurde, wurde es herausgenommen und mit Salzsäure versetzt. Es zeigte sich sogleich die Reaction von Silber. Es kann daher kein Zweifel sein, dass der Wasserstoff in dem Zustand, in welchem er sich in den Poren der Kohle und des Platins befindet, in einer besondern Modification ist, in welchem er unmittelbar desoxydirend zu wirken im Stande ist.

Ich will diesen Aufsatz mit zwei Bemerkungen schliessen. Nach Jacobi (Galvanoplastik, S. 9, Petersburg 1840) wirkt am stärksten in der hydroelektrischen Kette erregend als positives Element eine Zusammensetzung von 38 Th. Quecksilber, 22 Th. Zinn und 12 Th. Zink. Es ist dies eine Zusammensetzung im Verhältniss der Atomgewichte dieser Metalle. Wenn nun nach der hier mitgetheilten Ansicht die Wirkung der Kette sich auf die auf der Oberfläche der leicht oxydirbaren Metalle befindlichen secundären Ketten und auf den durch diese ausgeschiedenen Wasserstoff zurückführen lässt, so muss dieses Metallgemisch in Berührung mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd auch mehr Wasserstoffgas ausscheiden, als gewöhnliches oder amalgamirtes Zink. Dies ist auch wirklich der Fall, wie ich mich durch vergleichende Versuche überzeugt habe.

Der zweite Punkt, auf den ich hier aufmerksam machen will, ist folgender. Wir besitzen bekanntlich drei allotropische Modificationen des Kohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels. Von dem Wasserstoff kannten wir bisher zwei, nämlich den gewöhnlichen, der durch Platin mit dem Sauerstoffgas vereinigt werden kann und den auf trocknem Wege dargestellten,

welcher nach der Beobachtung von Faraday durch Platin nicht damit vereinigt werden kann. (Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 5te Aufl., Bd. I. S. 158.) Zu diesen zwei Modificationen kann man noch die dritte hier eben beschriebene hinzugefügt werden.

Gedanken über den Wasserstoff als Heizmittel.

Ich habe im Jahre 1839 in diesem Journal (Bd. XVI, 226) einen Aufsatz bekannt gemacht, in welchem ich auf das Wasserstoffgas als Brennmaterial hinwies und den Vorschlag machte, dasselbe durch magnetelektrische Maschinen aus dem Wasser auszuscheiden. Seit dieser Zeit sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, theils auf chemischem Wege, theils auf galvanischem, Wasserstoffgas zu diesem Zwecke darzustellen. Alle sind jedoch an dem Kostenpunkt gescheitert. Obwohl ich nun glaube, dass noch eine wohlfeilere Zersetzungsweise des Wassers in Aussicht steht, als unsere bisher bekannten, so will ich mir doch erlauben, auf eine Wärmequelle hinzudeuten, welche bis jetzt vernachlässigt wurde. Die Flamme unseres Gaslichtes entwickelt bekanntlich eine grosse Wärme. Warum soll man diese unbenutzt lassen? In dieser Beziehung schlage ich nun vor, nicht wie bisher durch einzelne Flammen die Strassen zu erleuchten, sondern in grösseren Entfernungen mehrere Flammen zusammen in einem Glasbehälter zu vereinigen und von diesem aus durch Röhren die erhitzte Luft in die nächststehenden Gebäude zu leiten. Substanzen, welche schlechte Wärmeleiter sind, aus welchen diese Röhren bestehen könnten, sind hinlänglich bekannt. In die Glasbehälter würde von unten die kalte Luft einströmen und die durch die Flamme erhitzte Luft würde dann durch die Röhren in die Häuser geleitet werden. Die Enden der Röhren würden sich am Boden der Zimmer befinden und mit beweglichen Klappen versehen sein. So wie sie geöffnet würden, würde die erwärmte leichtere Luft einströmen und die Erwärmung der Zimmer bewirken.

LXIX.
Ueber das Vorkommen und den Ursprung der Traubensäure.

I. Neue Thatsachen zur Geschichte der Traubensäure.

Kestner, der Entdecker der Traubensäure, theilt in einem Briefe an Biot (*Compt. rend. XXXVI, 17*) folgendes mit:

„Im Jahre 1850 kaufte ich von Praquin, Pharmaceut in Saint-Maixent (Deux-Sèvres) eine Parthie weinsauren Kalk, welcher in einer zur Liquidation gekommenen Weinstein- und Weinsäurefabrik durch Fällung der Mutterlaugen mit Kalk erhalten worden war. Herr Gundelach, Chemiker in meiner Fabrik, fand darin Traubensäure, was uns bestimmte, diesen weinsauren Kalk für sich zu verarbeiten, welcher ungefähr $^1/_{100}$ seines Gewichts Traubensäure gab.

Vor Kurzem verarbeiteten wir eine Parthie Toskanischen Weinsteins, in welchem wir allerdings die Traubensäure direkt nicht nachweisen konnten; bald nach seiner Verarbeitung jedoch fanden wir kleine Krystalle dieser Säure, welche in sehr geringer Menge auf den Krystallen der Weinsäure aufsassen.

Die Traubensäure, welche wir in ziemlich grosser Menge aus dem weinsauren Kalk von Saint-Maixent gewonnen haben, musste sich also in den Mutterlaugen bei fortgesetzter Fabrikation anhäufen, und beweist die Anwesenheit dieser Säure in den Weinsteinen von Saintonge, welche angewendet worden waren. Eben so muss sich nach unserer Meinung diese Säure im Weinstein von Toskana finden, worin wir dieselbe entdeckten; sie ist aber in so geringer Menge darin enthalten, dass man mit grossen Massen arbeiten muss, um sie nachzuweisen.“

II. Ueber den Ursprung der Traubensäure.

Von L. Pasteur.

(*Compt. rend. XXXVI*, 19.)

Man hat früher allgemein angenommen, ohne indessen einen Beweis dafür zu haben, dass die Traubensäure fertig gebildet in den Weinsteinen der Vogesen enthalten sei. Man hatte dies blos aus der Lage der Fabrik, wo sie entdeckt worden war, geschlossen.

Die Ansicht wurde in allen chemischen Werken, selbst in den erst kürzlich erschienenen, wiederholt. Man glaubte überhaupt, dass die Säure nicht aufgehört habe in der Fabrik zu Thann zu erscheinen, bis Kestner 1849 ganz das Gegentheil zeigte; sie war seit ihrer Entdeckung niemals wieder aufgefunden worden. Auf die Bitte von Pelouze veröffentlichte Kestner in *Compt. rend.* 1849 das Nähere über seine Arbeiten seit 1820; gleichzeitig schrieb Pelouze an White, ebenfalls Weinsäurefabrikant, welcher, wie man sagte, Traubensäure erhalten hatte. White antwortete, dass er allerdings ein von der Weinsäure verschiedenes Produkt erhalten und für Traubensäure angesehen habe, und dass die von ihm angewendeten Weinsteine aus Neapel, Sicilien und Oporto bezogen wären. Pelouze theilte diese Beobachtung von White Kestner mit, welcher sich erinnerte, 1820 einen Theil seiner Weinsteine aus Italien erhalten zu haben. (*Compt. rend. XXIX.*)

In der Abwesenheit Kestner's wendete ich mich an den Chemiker Gundelach in seiner Fabrik mit der Bitte, Weinstein aus Italien, vorzüglich aus Sicilien und Neapel kommen zu lassen. Verschiedene Umstände verzögerten jedoch die Versuche, welche diese Herren zu unternehmen gedachten. Die „*Société de Pharmacie*“ von Paris stellte 1851 als Preisaufgabe die beiden Fragen:

1) Ist die Traubensäure fertig gebildet in den Weinsteinen enthalten?
2) Unter welchen Umständen könnte die Weinsäure in Traubensäure übergeführt werden?

Kaum dass diese Aufgabe bekannt gemacht worden war, zeigte Pereira in London im *Journal de Pharmacie* durch Vermittlung von Guibourt an, dass die Traubensäure im englischen Handel in grosser Menge vorkomme. Diese Neuigkeit war für mich von grossem Interesse, da ich mich zwei Jahre lang unausgesetzt mit der Traubensäure beschäftigt hatte.

Ich halte nach dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft eine Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure für unmöglich. Die folgende Auseinandersetzung ist, wenn auch nicht unfehlbar, so doch von wesentlicher Bedeutung. Ist die Traubensäure eine Verbindung von gleichen Gewichtstheilen rechter und linker Weinsäure, so ist es klar, dass das Problem der

Umwandlung der gewöhnlichen rechten Weinsäure in Traubensäure dasselbe ist, wie die Umwandlung der rechten Weinsäure in linke. Alles aber, was man mit der rechten Weinsäure beginnt, kann *unter den nämlichen Bedingungen* mit der linken Weinsäure bewirkt werden. Demzufolge würde, bei irgend einem Verfahren zur Darstellung der Weinsäure, bei welchem man nur Substanzen anwendet, die kein Rotationsvermögen besitzen, wenn die rechte Weinsäure linke werden könnte, das nämliche Verfahren auf die linke angewendet, rechte Säure geben. Mit andern Worten, die Umwandlung scheint unmöglich. Man kann höchstens inactive Weinsäure erhalten. Ich werde später die Einwürfe beleuchten, welche man dieser Betrachtungsweise machen kann. Ich habe diese Ideen nur entwickelt, damit die Chemiker die Gründe richtig beurtheilen können, welche mich veranlassen, der Ansicht, dass die Traubensäure ein Naturprodukt sei, den Vorzug zu geben.

Daraus erklärt sich, warum ich die von Pereira bekannt gemachte Thatsache aufzuklären eifrig bemüht war. Ich schrieb demselben, ebenso Hofmann. Nach ihren Mittheilungen wurde die Traubensäure in England von einem Herrn Simpson verkauft; ich erfuhr weiter, dass dieser sie aus Deutschland beziehe, dass er nur eine beschränkte Menge zu besitzen scheine, da er nicht so viel von seinem Correspondenten in Deutschland erlangen könnte, als er wünsche. Hofmann hatte die Güte, an die bedeutendsten Weinsäurefabrikanten in England und Schottland zu schreiben, und es ging aus allen ihren Antworten hervor, dass die Traubensäure in den Fabriken Englands vollständig unbekannt ist. Daraus folgt nicht, dass sie in denselben nicht vorkomme; ich bin sogar vom Gegentheil überzeugt, wegen des Ursprungs der Weinsteine der englischen Fabriken.

In Folge einer Mittheilung von Mitscherlich, dass ein Fabrikant in Sachsen, Herr Fikentscher in Zwickau, Traubensäure darstelle, reiste ich zu diesem. Fikentscher sagte mir: dass die Traubensäure in seiner Fabrik vorkomme, aber in sehr kleiner Menge; dass er früher mehr erhalten habe; dass er bald nach Entdeckung der Säure eine ziemlich grosse Menge dargestellt habe, wovon ihm noch einige Pfund übrig geblieben seien; dass er sie jetzt verloren gehen lasse; dass die Menge,

in welcher sie vorkomme, veränderlich sei und dass er sie aus österreichischen Weinsteinen nicht erhalten habe; dass er die Säure, eben so wie ich, nicht für ein künstliches Produkt halte und endlich, dass er sie in grösserer Quantität erhalten, als er die Weinsteine von Triest bezogen habe, gegenwärtig aber solche von Neapel verarbeite. Als ich nun die Fabrik besichtigte, erstaunte ich über die sehr kleine Menge Traubensäure, welche Fikentscher erhielt. Man denke sich grosse Bleikufen, bedeckt mit einer dicken Krystallrinde, aus grossen Krystallen von Weinsäure gebildet und in den Cavitäten zwischen den hervorragenden Theilen kleine Krystallnadeln, die sich von den voluminösen weissen Krystallen der Weinsäure durch ihre weisse Farbe absetzen, so hat man einen Begriff von der Art, in welcher die Traubensäure in der genannten Fabrik auftritt. Diese kleinen Krystalle bilden sich niemals bei den ersten Krystallisationen; man erhält auch in den darauf folgenden nicht mehr, was davon herrührt, dass sie in einer concentrirten Lösung von Weinsäure äusserst wenig löslich sind.

Diess war mir befremdend, denn ich wusste, dass Kestner 1820 solche Massen gewonnen hatte, dass er Hunderte von Kilogrammen versenden konnte. Andrerseits verzweifelte ich daran, jemals die Aepfelsäure der Trauben, welche Traubensäure enthalten, genügend untersuchen zu können, um die darin von mir vermuthete Aepfel-Traubensäure (*racémique malique*) nachzuweisen. Aber ein Umstand ermuthigte mich. Fikentscher verarbeitet *halb-gereinigte Weinsteine;* ich glaubte, was sich später bestätigte, dass wenn Kestner 1820 verhältnissmässig viel mehr Traubensäure erhielt, die Ursache darin liege, dass er ganz rohe Weinsteine anwendete. Es ist einleuchtend, dass, existirt die Säure wirklich fertig gebildet in den Weinsteinen, der grössere Theil derselben in der Mutterlauge zurückbleiben muss, in welchem Zustande sie auch im rohen Weinstein vorhanden sei. Der traubensaure Kalk ist in doppeltweinsaurem Kali etwas löslich. Da mir Fikentscher mittheilte, dass in Venedig und Triest grosse Weinstein-Raffinerien seien, beschloss ich, nach diesen Städten zu reisen, um endlich auch die Mutterlaugen der Raffinerien zu untersuchen. In Wien verweilte ich jedoch, um einige Weinsäurefabriken zu besichtigen; ein glücklicher Umstand, denn zu Wien klärte sich die Frage über den

Ursprung der Traubensäure vollständig auf, dass man sie nämlich als ein reines Naturprodukt betrachten muss.

In Begleitung Redtenbacher's besuchte ich in Wien verschiedene Weinsäurefabriken. In keiner war die Traubensäure vorgekommen. Dennoch bemerkte ich sehr bald bei einer Prüfung verschiedener Weinsäure-Vorräthe in der Fabrik von Nach, dass auf mehreren Sorten kleine Krystalle aufsassen, welche ich sogleich für Traubensäure erkannte; aber sie waren in so kleiner Menge vorhanden, dass ich in mehr als drei Stunden nur einige Decigrammen sammeln konnte. Nach sagte uns dann, dass diese kleinen Krystalle erst seit einiger Zeit in seiner Fabrik sich gezeigt hätten und bei gewissen Krystallisationen in solcher Menge, dass seine Säure im Werthe gesunken sei, weil sie die Coloristen für unrein hielten. Er bediente sich eines sehr passenden Ausdrucks, indem er sagte, man hätte glauben können, die Weinsäure sei mit einer Krystallisation von Zinnsalz bedeckt. In derselben Weise trat die Traubensäure in der Fabrik von Fikentscher auf. Nach hatte jedoch diese kleinen Krystalle für schwefelsaures Kali gehalten (er zersetzt das weinsaure Kali durch schwefelsauren Kalk). Der folgende Umstand ist sehr wichtig und entscheidend. Nach versicherte uns, dass diese Krystallnadeln sich in seiner Fabrik erst seit ungefähr einem Jahre zeigten, und dass er erst seit zwei Jahren *ganz rohe* Weinsteine Oesterreichs anwende. Immer, wenn er *halb-gereinigte* Weinsteine verarbeite, zeige sich keine Traubensäure. Daraus geht hervor:

1) Dass die rohen Weinsteine Oesterreichs die Traubensäure schon fertig gebildet enthalten, denn es ist klar, dass wenn die Säure ein künstliches Produkt wäre, sie sich in derselben Fabrik immer hätte zeigen müssen, wenn sie ihr Verfahren nicht änderte, und nur die Qualität des angewendeten Weinsteins.

2) Dass die rohen Weinsteine Oesterreichs diese Säure in geringerer Menge enthalten müssen, als die rohen Weinsteine Neapels, weil diese nach einmaliger Reinigung noch Traubensäure liefern und nachdem die Lösungen nur seit kurzer Zeit in Arbeit sind.

Da übrigens die Mutterlaugen länger als ein Jahr benutzt waren, bevor sich die Traubensäure zeigte, so erschien diese nur, wenn sie sich durch aufeinanderfolgende Operationen ange-

häuft hatte. Denn die Mutterlaugen einer Operation dienen zur Behandlung einer neuen Menge rohen Weinsteins. Dies Resultat bestätigte sich bei Besichtigung einer Fabrik, die erst seit einigen Monaten im Gange war, Weinstein aus Oesterreich verarbeitete und wo sich noch keine Traubensäure zeigte. Die vorstehenden Schlüsse wurden in der Fabrik von Seybel durch Thatsachen derselben Art vollkommen bestätigt. Man hatte seit zwei bis drei Jahren aufgehört, halb-gereinigte Weinsteine anzuwenden und im vergangenen Winter erschienen die kleinen Krystalle zuerst, welche man für eine Unreinigkeit der neuangewendeten rohen Produkte hielt. In dieser Fabrik wurden hauptsächlich Weinsteine aus Ungarn und Steiermark verarbeitet, woraus hervorgeht, dass die rohen Weinsteine dieser Länder eben so wie die Oesterreichs und Neapels Traubensäure enthalten.

Da die Frage, welche mich beschäftigte, aufgeklärt war, so reiste ich nicht bis nach Triest. Auf Veranlassung Redtenbacher's besuchte ich hingegen noch eine grosse Fabrik in Prag und ich fand daselbst die Krystallnadeln noch, welche man seit sieben Jahren schon erhalten hatte. Der Chemiker dieser Fabrik, Dr. Rassmann, wusste sehr wohl, dass es Traubensäure war, und sagte mir selbst, dass er mit Versuchen sich beschäftigt habe, mittelst deren er die Weinsäure in Traubensäure umzuwandeln hoffte. Er hat mir übrigens versichert, dass er kein positives Resultat erhalten habe; er hält die Umwandlung nur für möglich.

Ich beeilte mich, Kestner von den Resultaten meiner Reise Mittheilung zu machen, um endlich einerseits das vollständige Verschwinden der Säure in seiner Fabrik seit mehr als 30 Jahren und andrerseits ihre Anwesenheit in erheblicher Menge i. J. 1820 aufzuklären. Kestner war abwesend. Ich habe schon bemerkt, dass Kestner 1820 italienische Weinsteine, und was besonders bemerkenswerth, dass er sie ganz roh anwendete. Da die einmal gereinigten Weinsteine Italiens Traubensäure geben, so ist die Säure ein natürliches Produkt und es leuchtet ein, dass die rohen Weinsteine dieses Landes in den letzten Mutterlaugen der Fabrikation beträchtliche Mengen davon geben müssen. Dies ist genau das Resultat von 1820.

Jetzt und seit vielen Jahren bezieht Kestner seine Weinsteine aus dem Elsass und Burgund. Dieselben werden roh ver-

arbeitet, wie die aus Oesterreich und Ungarn in Wien. Die Mutterlaugen bleiben bis 3 und 4 Jahre in Gebrauch. Demzufolge muss man annehmen, dass die Weinsteine des Elsass und Burgunds keine Traubensäure enthalten, oder in so kleiner Menge, dass sie in den letzten Mutterlaugen zurückbleibt.

Nach meiner Rückkehr nach Strassburg schrieb ich Kestner ausführlich die Resultate meiner Reise durch Deutschland. Ich bat ihn insbesondere: 1) rohe Weinsteine von Neapel kommen zu lassen, 2) eingedampfte Mutterlaugen der Weinstein-Raffinerien, um mit diesen Rückständen wie mit rohen Weinsteinen zu verfahren. Kestner, welcher in dieser Sache keine Opfer scheut, hat die genannten Aufträge bereits gegeben. Aber er hat noch mehr gethan: in einem Briefe vom 24. December theilt er mir die Resultate mit, die er bald nachdem ich ihm geschrieben, erhalten.

Unterdessen hat Kestner in der Fabrikation rohe Toskanische Weinsteine angewendet, und schon bei der dritten Krystallisation zeigte sich die Traubensäure. Dies beweist wiederum, dass sie ein natürliches Produkt und in den rohen italienischen Weinsteinen in ziemlich beträchtlicher Menge enthalten ist. Ausserdem hat er, wie oben erwähnt, die Traubensäure in den Weinsteinen von Saintonge aufgefunden, womit denn bewiesen ist, dass auch die Weinsteine Frankreichs, wenigstens gewisser Gegenden, die Säure eben so als die Italiens, Oesterreichs und Ungarns enthalten.

Am 25. December schrieb mir Redtenbacher von Wien, dass Seybel, um unsern Wünschen zu entsprechen, die letzten Mutterlaugen von drei Jahren seiner Fabrikation mit Kreide gefällt und dass die saure Lösung, welche durch Zersetzung des gebildeten Kalksalzes erhalten worden, in den ersten Tagen des Decembers mehrere Kilogramm Traubensäure abgesetzt habe. Die zur Krystallisation verwendete Flüssigkeit betrug 1400 Kilogm. Redtenbacher übersendete mir eine Probe der Säure von Seybel. Dieselbe ist sehr weiss und sehr rein. Dieser Versuch stimmt genau mit dem überein, welchen Kestner mit den Weinsteinen von Saintonge erhalten hat.

Dies ist die vollständige Geschichte der Frage über den Ursprung der Traubensäure.

Unlängst empfing ich von Fikentscher einige Kilogrm. halb-gereinigten Weinstein von Neapel. Ich werde bald zu zeigen im Stande sein, dass man aus allen Arten dieses Weinsteins traubensauren Kalk gewinnen kann. Ich habe schon während meiner Reise im Laboratorium von Erdmann in Leipzig Versuche darüber angestellt, wage aber nicht, das Resultat derselben mitzutheilen, bevor ich es nicht durch neue Versuche im Grossen bestätigt habe.

LXX.

Ueber ein neues Farbematerial aus China.

Von

Prof. *W. Stein* in Dresden.

(Aus dem Programm der Königl. polytechn. Schule etc. zu Dresden von 1853.)

Unter dem Namen „*chinesische Gelbbeeren*" erhielt ich durch ein hiesiges Handlungshaus, die Herren Vollsack & Co., ein Farbematerial, welches diesen Herren über Hamburg zugekommen war und angeblich aus China stammt. Etwas Weiteres über botanische Abstammung und Behandlung desselben beim Färben war ihnen nicht bekannt geworden.

Da unsere bekannten Materialien zum Gelbfärben jedenfalls noch Manches zu wünschen übrig lassen, so unternahm ich im Interesse der Färberei eine genauere Untersuchung des vorliegenden, deren Resultate im Folgenden enthalten sind.

Schon ein flüchtiger Blick auf den Stoff lässt erkennen, dass die Bezeichnung „*Beeren*" der wahren Natur desselben nicht entspricht; denn nirgends lässt sich etwas den Beeren Aehnliches daran erkennen. Eine genauere Untersuchung zeigte mir, dass derselbe aus einem Gemisch von *holzigen Theilen*, nämlich Bruchstücken dünner von der Rinde meist entblöster Stengel und Blüthenstiele, so wie von *unaufgeschlossenen Blüthen* besteht. Die Farbe der Blüthenstiele ist mehr und weniger blassgelb, oft (vom Trocknen) braun, die der Kelche grau-bräunlich-gelb, häufig

an der Basis röthlich und am Rande bläulich-grün. Unter der Loupe bemerkt man am oberen Theile der letzteren, so wie auf den Blumenblättern hier und da einen körnigen Ueberzug, der einer harz- oder wachsartigen Ausschwitzung ähnlich sieht und schwefelgelb, oft mit einem grünlichen oder bläulich-grünen Anfluge gefärbt ist. Beim Befeuchten mit Wasser wird dieser Ueberzug schon für das unbewaffnete Auge bemerkbar und zugleich entwickelt sich ein an Opium und Safran erinnernder Geruch.

Die botanische Analyse ergab, dass die Mutterpflanze der eben genannten Theile eine strauchartige Papilionacee sein müsse. Die Aeste sind von einer glatten, bräunlich-gelben, mit Längsstreifen versehenen Rinde bedeckt. Der holzige Theil derselben, aus einem wenig dichten Holze bestehend, ist gelblich-weiss von Farbe und umschliesst ein dichtes Mark von verhältnissmässig bedeutendem Umfange und lichtgelber Farbe. Der Blüthenstand ist eine schlaffe Traube, wie aus den auf den Blüthenstielen vorhandenen Blattnarben hervorgeht. Die Blüthen scheinen kurzgestielt zu sein; der Kelch ist glockig, lederartig, runzlig, an der Basis streifig; der Saum desselben hat 5 gleiche, rundliche Zähne. Das Fähnchen scheint herzförmig, die 10 Staubgefässe monadelphisch zu sein. Der Fruchtknoten ist mit Borstenhaaren versehen, der Griffel gekrümmt.

Bei der Unvollständigkeit der Unterlagen war ich jedoch nicht im Stande, auch nur die Gattung, der diese Pflanze angehört, zu bestimmen; mit Gewissheit ging aus meiner Untersuchung nur hervor, dass sie keine Genista ist.

Aether bei gewöhnlicher Temperatur in einem Verdrängungs-Apparat mit diesen Pflanzentheilen in Berührung gebracht, färbte sich damit schön chromgelb und löste daraus Chlorophyll; ein, schon kalt, leicht verseifbares, durch Erhitzen Acrolein entwickelndes Fett; den den Blüthentheilen eigenthümlichen Riechstoff; einen braunen bitteren Extraktivstoff und den gelben Farbestoff.

Die Menge der durch Aether nach lange fortgesetzter Einwirkung ausgezogenen Substanz betrug auf 20 Grm. 0,7, also 3,5 p. C. Die hierauf in gleicher Weise vorgenommene Extraction durch ˆ , Alkohol lieferte 5,04 ausgezogene Substanz, also 25 I r Hauptsache aus Farbestoff bestehend.

Ein Theil mit 20 Theilen Wasser bis auf die Hälfte eingekocht, lieferte eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten den Farbstoff in grünlich-gelben Flocken, die sich zum Theil fest an den Wandungen des Gefässes anlegten, ausschied. Ausser dem Farbestoff waren ein Gummi, welches durch schwefelsaures Eisenoxyd fällbar ist und mit Salpetersäure Schleimsäure bildet, Spuren von Gerbstoff und der schon erwähnte braune Extractivstoff durch das Wasser ausgezogen worden.

In den holzigen Theilen konnte durch Jod Amylum erkannt werden; auch zeigte ein besonders in dieser Absicht angestellter Versuch, dass dieselben eben so, wie die Blüthen, den gelben Farbstoff, aber weniger braunen Extractivstoff und weniger Gummi enthalten.

*Um den gelben Farbstoff rein abzuscheiden**) kochte ich das Material mit Weingeist von 80 p. C. wiederholt aus. Von der weingeistigen Lösung destillirte ich den grössten Theil des Weingeistes ab. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einem Brei, durch die Ausscheidung des, noch durch den braunen extractiven Stoff und durch Chlorophyll verunreinigten Farbstoffes in körnigen Flocken, welche unter dem Mikroskop als Zusammenhäufungen von prismatischen Krystallen erschienen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wurde derselbe möglichst von dem ihm hartnäckig anhängenden Extractivstoff befreit, welcher, in kochendem und kaltem Wasser gleich löslich, in der Mutterlauge blieb, die schliesslich durch Auswaschen des Farbstoffs mit kaltem Wasser, so lange bis dieses ungefärbt abfloss, entfernt wurde.

Möglichst gereinigt besitzt der Farbstoff weder Geruch noch Geschmack.

Seine Farbe ist, im getrockneten Zustande, *blassgelb* mit einer geringen Beimischung von Grün.

Seine sehr voluminösen Theilchen adhäriren leicht sowohl unter sich, als auch mit anderen Körpern. In kleineren Mengen

*) Nachdem ich die Löslichkeitsverhältnisse dieses Stoffes näher kennen gelernt habe, glaube ich, dass er durch blosses Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren eben so leicht und billiger dargestellt werden kann.

auf dem Filtrum eingetrocknet lösen sie sich deshalb in ...
von demselben ab. Auf der Oberfläche zeigen diese ...
Fettglanz.

Unter dem Mikroskop gesehen bestehen die aus ...
gesättigter wässriger Lösung beim Erkalten in Flocken, ...
kochend gesättigter weingeistiger (80 p. C.) Lösung körnig, ...
weilen auch in kugligen Zusammenhäufungen, sich abscheid...
Theilchen aus sehr feinen vierseitigen Prismen, deren En...
ich nicht zu erkennen im Stande war.

Trocken erhitzt erhöht sich seine gelbe Farbe, indem ...
zuerst eine leichte Beimischung von Braun erhält; es tritt ...
bald eine Schmelzung mit dünnflüssigem Zustande ein, ...
geht die Farbe in Braun, der dünnflüssige Zustand in einen ...
flüssigen über, ein Verhalten, welches dem des Schwefels ...
raschend ähnlich ist. Bei fortgesetztem Erhitzen bläht ...
endlich die Masse auf und verbrennt an offener Luft sehr ...
unter Verbreitung eines auffallenden Caramelgeruchs. ...
das Erhitzen in einer Probirröhre statt, so entwickeln sich ...
Dämpfe und es bildet sich ein Sublimat, bestehend aus ...
dicklichen Flüssigkeit, untermischt mit gelblichen Körnchen.

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alk...
Aether) *ist er wenig löslich;* am löslichsten in kochendem ...
procentigen Weingeist; die Lösungen reagiren sauer.

3,806 Grm. einer kochend gesättigten wässrigen Lösung ...
terliessen 0,028 Substanz = 0,74 p. C.

9,23 Grm. derselben Lösung nach vollständigem Erk...
hinterliessen 0,007 Rückstand bei 100° getrocknet = 0,75 ...

6,415 Grm. derselben Lösung, nachdem sie 48 Stu...
gestanden hatte, hinterliessen kaum ½ Milligramm Substan...

Hieraus ist ersichtlich, dass dieser Körper in kaltem W...
so gut wie unlöslich ist, in kochendem nur eine geringe ...
lichkeit besitzt und dass die krystallinische Ausscheidung au...
Lösung erst nach längerem Stehen erfolgt.

3,034 kochend gesättigte *Lösung in 80 procentigem W...
geist* hinterliessen 0,003 = 3,4 p. C.;

1,180 derselben Lösung, nachdem sie 12 Stunden be...
wöhnli... ...mperatur gestanden und Krystalle abgesetzt ...
0,0... ... p. C.;

2,183 einer durch Schütteln mit kaltem Weingeist dargestellten Lösung 0,02 = 0,916 p. C.

Diese Versuche beweisen, dass kalter Weingeist, verglichen mit Wasser, viel löst und dass auch aus der kochend gesättigten weingeistigen Lösung die Ausscheidung der Krystalle nur langsam erfolgt.

5,265 einer kochend gesättigten *Lösung in Alkohol* (*96 p. C.*) hinterliessen 0,09 = 0,179 p. C.;

3,002 durch Schütteln mit kaltem Alkohol dargestellt 0,0052 = 0,173 p. C.

In Alkohol scheint demnach die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochpunkte desselben nicht verschieden zu sein.

Die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser wird auffallend vergrössert durch Alaun, zinnsaures Natron, Essigsäure (mit andern Substanzen wurden keine Versuche angestellt). Eine unter Zusatz von Alaun kochend gesättigte Lösung wurde nach dem Erkalten kleisterartig dick. Eine mit neutralem zinnsauren Natron auf ähnliche Weise dargestellte war grünlich-braun gefärbt und schied beim Erkalten Nichts ab. Eine unter Zusatz des gleichen Volumens Essigsäure von 65 p. C. $C_4H_3O_3 + HO$ enthalt zum Wasser erhalten, war schwach grünlich gefärbt und liess beim Erkalten den Farbstoff in Flocken fallen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten.

Den Farbenton des Farbstoffs, so wie seiner Lösungen verändern die Alkalien, so wie Aetzbaryt, Kalk und einige Säuren, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Chlorbaryum und Eisensalze. Die wässrige, kochend bereitete, nach dem Erkalten in $^1/_2$ Zoll dicker Schicht kaum merklich gefärbte Lösung wird durch einen geringen Zusatz einer Lösung der Alkalien und alkalischen Erden sofort schön goldgelb gefärbt. Eben so der trockene Farbstoff, welcher sich reichlich darin löst; die Lösung nimmt aber eine braunrothe Farbe an. Ein geringer Zusatz von Salzsäure macht die Farbe der (wässrigen) Lösung blasser, ein grösserer Zusatz bringt den goldgelben Ton hervor; der trockene Farbstoff wird zugleich goldgelb gefärbt, eben so die weingeistige Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen ein goldgelber oder auch zuweilen orangefarbener körniger Niederschlag absetzt. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) verhält sich gegen die wässrige

Lösung ähnlich der Salzsäure, doch ist die Farbe weniger hochgelb. Der Schwefelsäure ähnlich wirkt eine Alaunlösung, die Farbe wird aber nach einigem Stehen tiefer. Zinnchloridlösung bewirkt schon in geringer Menge die goldgelbe Färbung. Dem Zinnchlorid ähnlich wirkt Chlorbaryum; Zinnchlorürlösung wirkt wie Alaunlösung. Eisenchlorid bringt in geringer Menge eine gelblich-grüne Färbung ohne Niederschlag hervor; ähnlich wirkt schwefelsaures Eisenoxydul, die Färbung ist aber lichter. Ob diese Farbenveränderungen die Entstehung einer chemischen Verbindung bezeichnen, oder nur einer Wasserentziehung zuzuschreiben sind (wie Rochleder meint, der diesen Stoff, wenn auch nicht als Farbstoff, früher untersucht hat), wage ich vorläufig noch nicht zu entscheiden. Ich habe jedoch Ursache zu vermuthen, dass Ersteres der Fall sei, da, wie mich ein Versuch gelehrt hat, Salzsäuregas von dem trocknen Farbstoff absorbirt wird.

Ohne Wirkung auf den Farbenton zeigte sich Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Natron.

Niederschläge entstehen in der weingeistigen Lösung durch Baryt- und Kalkwasser, von schöner, theils orange, theils goldgelber Farbe, in der wässrigen und weingeistigen Lösung durch basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd. Diese Niederschläge sind theils orange-, theils rein chromgelb gefärbt. Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in diesen Lösungen wenig schöne olivenfarbige Niederschläge.

Eine wesentliche Veränderung scheint der reine Farbstoff durch den Sauerstoff der Luft nicht zu erleiden. Wenn er aber bei Gegenwart von kaustischem Ammoniak, Kali oder Baryt in Wasser gelöst wird, so absorbirt er Sauerstoff (0,05 Grm. absorbirten in 12 Stunden 0,5 CC, in 48 Stunden 1 CC) unter Bräunung. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Veränderung, welche er hierdurch erfährt, keine sehr tiefgehende zu sein; denn eine solche Lösung, welche ich über Quecksilber so lange stehen gelassen hatte, bis keine Volumverminderung der Luft mehr stattfand, fällte Bleizuckerlösung immer noch gelb; die Farbe des Niederschlags hatte nur einen Stich in's Braune und durch Salzsäure wurde wenigstens die grösste Menge des Farbstoffs in schön goldgelben Flocken durch geringes Eindampfen der Flüssigkeit abgeschieden. Bei gleichzeitiger Er-

wärmung scheint dagegen eine gänzliche Veränderung Statt zu finden; denn eine Lösung in Barytwasser, welche ich bei 100° abgedampft hatte, hinterliess einen schwarzbraunen, in Wasser mit gleicher Farbe löslichen Rückstand, dessen Lösung durch Bleiessig schmutzigolive gefällt wurde.

Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke färbte den trocknen Farbstoff im ersten Augenblick goldgelb, die Farbe ging schnell in dunkel Olive, endlich in röthlich-braun über. Beim Erwärmen entwickelte sich salpetrige Säure; die abgedampfte Flüssigkeit lieferte Krystalle von Pikrinsäure und enthielt Spuren von Kleesäure.

Der Caramelgeruch, welchen der Stoff beim Erhitzen bis zur Zersetzung verbreitet, legte die Vermuthung nahe, dass er auch wirklich Zucker, oder einen diesem noch näher als er selbst verwandten Körper, enthalte. Es ist mir jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, diese Vermuthung durch positive Beweise zur Gewissheit zu erheben. Der folgende Versuch erhöht aber, in Uebereinstimmung mit dem Geruche, die Wahrscheinlichkeit: Eine Auflösung des Farbstoffs in Aetznatronlauge wurde mit Kupferoxydlösung vermischt und zum Kochen erhitzt; erst nach längerem Kochen erfolgte eine geringe Reduction. Nachdem der Farbstoff aber mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden war, erfolgte auf Zusatz von Aetznatron und Kupferlösung beim Erhitzen schnell und reichlich die Bildung von Kupferoxydul.

Mit destillirter Schwefelsäure kalt zusammengerieben bildet sich eine anfänglich braungelbe, später dunkel braunrothe Lösung, wobei keine schweflige Säure frei wird. Beim Erwärmen dieser Lösung bemerkt man die Entwickelung von Ameisensäure, welche später von schwefliger Säure begleitet ist. Wenn die kalt bereitete Lösung nach ungefähr einer Stunde mit Wasser verdünnt wird, so scheiden sich olivengrüne Flocken ab. Wird die Verdünnung mit Wasser nach Verlauf einer längeren Zeit (12 Stunden) vorgenommen, so fällt ein violetter (persiofarbener) Niederschlag. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist bräunlichgelb gefärbt und hinterlässt, nachdem durch kohlensauren Baryt die freie Schwefelsäure daraus entfernt ist, durch Abdampfen eine schwarzbraune Flüssigkeit, aus der sich in Wasser leicht lösliche Krystalle absetzen.

Die genauere Untersuchung dieser, so wie der durch die Einwirkung von Alkalien und trockene Destillation aus dem Farbstoffe entstehenden Zersetzungsprodukte, die jedenfalls über die wahre Constitution desselben Aufschluss zu geben am Besten geeignet sein dürften, muss ich einer späteren Arbeit vorbehalten.

Hier will ich vorläufig nur bemerken, dass der violette Körper keinen Schwefel noch Schwefelsäure enthält, in kochendem Weingeist, wenig in Wasser, reichlich in Ammoniak mit gelblicher Farbe löslich ist, also mit einem der schon bekannten, durch Entstehung und äusseres Ansehen damit ähnlichen, nicht identisch ist.

Die bis jetzt beschriebenen Eigenschaften des Farbstoffs, so wie sein Verhalten gegen Lösungsmittel u. s. w. liessen kaum einen Zweifel über dessen Identität mit der im Kraute der *Ruta graveolens* zuerst von Weiss*) entdeckten, von Bornträger**) näher untersuchten und analysirten und später von Rochleder***) und Hlasiwetz auch in den Kappern nachgewiesenen *Rutinsäure* zu; wäre aber ein solcher dennoch möglich gewesen, so würde er durch die Elementar-Analyse vollständig gehoben worden sein, deren Ergebnisse folgende waren:

Krystallwasser. 0,784 der lufttrocknen Substanz verloren durch mehrstündiges Trocknen bei 100° 0,052 = 6,63 p. C.

Elementarzusammensetzung †).

A. Aus Wasser krystallisirter Farbestoff.

1) 0,2682 Substanz bei 100° getrocknet lieferten
Kohlensäure 0,504 = 0,1375 C
Wasser 0,135 = 0,0150 H

2) 0,2533
Kohlensäure 0,472 = 0,129 C
Wasser 0,125 = 0,014 H

---

*) Pharm. Centralblatt 1842. S. 903.

**) Dies. Journ. XXXIV, 357.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 201 u. dies. Journ. LVI, 96.

†) Die Substanz enthielt 0,5 p. C. — 0,6 p. C. Asche, welche ich als Kieselerde und Kalk erkannte. Diese ist jedesmal in Abrechnung gebracht.

3) 0,1867

Kohlensäure 0,347 = 0,0946 C

Wasser 0,093 = 0,0103 H

In 100 Theilen der reinen Substanz sind daher enthalten:

	I.	II.	III.		Berechnet.
Kohlenstoff	50,945	50,927	50,669	C_{12}*)	50,000
Wasserstoff	5,592	5,527	5,516	H_8	5,550
Sauerstoff	43,463	43,546	43,815	O_8	44,459

100 Theile Substanz enthalten Krystallwasser:

gefunden	Berechnet nach $C_{12}H_8O_8 + aq.$
6,63	5,88

Die Abweichung zwischen dem gefundenen und berechneten halte kann bei der grossen Hygroscopicität der Substanz nicht fremden.

B. Aus Essigsäure krystallisirter Farbstoff.

0,257 Substanz lieferten

Kohlensäure 0,506 = 0,138 C

Wasser 0,114 = 0,0126 H

Dies giebt für 100 Theile:

	Gefunden**)		Berechn.
Kohlenstoff	53,696	C_{12}	53,333
Wasserstoff	4,903	H_7	5,185
Sauerstoff	41,401	O_7	41,481

Hieraus geht hervor, dass durch die Einwirkung der Essigure der Farbstoff eine Veränderung erleidet, indem ein Atom asser abgeschieden wird. Im äussern Ansehen desselben ist ese Veränderung nicht wahrnehmbar.

C. Verbindung mit Bleioxyd.

Bornträger hat ein Bleisalz dargestellt, in welchem er 7,02 p. C. Bleioxyd fand und wofür er die Formel $C_{12}H_6O_6$ - PbO aufstellte. Rochleder hat ein Bleisalz mit 44,62 p. C. leioxydgehalt gefunden, für welches er die Formel ($C_{12}H_8O_8$

*) C=6. H=1. O=8.

**) Diese Analyse ist von dem polytechnischen Schüler Flathe ausgeführt worden.

$+ PbO) + 2 (C_{12}H_7O_7 + PbO)$ annimmt. Ich habe, indem ich eben so wie Rochleder eine weingeistige Lösung (80 p. C.) des Farbstoffs mit einer weingeistigen Lösung (80 p. C.) von Bleizucker fällte, ein Bleisalz mit noch grösserem Bleioxydgehalt erhalten. Dasselbe war, feucht, von schön chromgelber Farbe, nach dem Trocknen bräunlichroth und bei dessen Bereitung hatte ich einen Ueberschuss von Bleizuckerlösung zur Rutinsäurelösung gemischt.

0,416 Grm. dieser Verbindung enthielten 0,255 Bleioxyd, in 100 Theilen also 61,3. Ein Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_6 + 2PbO$ würde 59,59 p. C. Bleioxyd enthalten [illegible].

Bei den oft wiederholten Fällungen der Rutinsäurelösung mit Bleizuckerlösung hatte ich bemerkt, dass anfänglich bei geringerem Zusatz von Bleizucker orangefarbene Niederschläge entstanden, die erst bei weiterem Zusatz des letztern eine chromgelbe Farbe annahmen. Ich schloss daraus, dass hierbei Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung sich bildeten und dass die orangefarbenen einen grösseren Gehalt an Rutinsäure enthalten müssten. Diese Voraussetzung fand ich bestätigt, als ich einen chromgelben Niederschlag mit freier Rutinsäure und Weingeist zusammenrieb und dadurch dessen Farbe sich sofort in Orange umänderte. Durch Auswaschen mit kaltem Weingeist wurde die überschüssige Rutinsäure entfernt. Durch Trocknen ging die Farbe der auf die zuletzt angeführte Art erhaltenen Verbindung in eine dunkel braunrothe, fast schwarze über.

0,167 Grm. derselben lieferten 0,06 Bleioxyd = 36,527 p. C.

In einem andern Versuche erzeugte ich die orangefarbene Verbindung dadurch, dass ich zur Rutinsäurelösung nur eine geringe Menge Bleizuckerlösung mischte.

0,177 lieferten 0,064 = 36,15 p. C. Bleioxyd.

Auf eine dritte Art erhielt ich diese Verbindung dadurch, dass ich die chromgelbe mit Wasser anrührte, dem ich einige Tropfen Essigsäure zusetzte.

0,390 lieferten 0,135 Bleioxyd = 0,35 p. C.

Versucht man für diese Verbindung eine Formel aufzustellen, so giebt eine solche nur dann einen einfachen und wahrscheinlichen Ausdruck der Zusammensetzung jener, wenn man annimmt, dass sie [illegible] bindung von Rutinsäure mit zweibasischem rutinsaur[illegible] d sei, was ihrer Entstehung nach

ihr wahrscheinlich ist. Eine Verbindung von der Formel $(C_{12}H_8O_8)$ + $(C_{12}H_6O_6 + 2PbO)$ würde 35,1 p. C. Bleioxyd halten.

Für meine Ansicht spricht, wie ich glaube, zunächst die istenz des oben angeführten zweiatomigen Bleisalzes, welches weist, dass zwei Atome Wasser der Rutinsäure vertreten rden durch zwei Atome Bleioxyd. Sodann aber auch die Verniedenheit der Bleisalze, welche Bornträger und Rochleder alten haben, die ihre einfachste Erklärung darin findet, dass n annimmt, es seien bei Darstellung derselben die Mengenrhältnisse der Rutinsäure und des essigsauren Bleioxyds verhieden gewesen. In der That lässt sich für die von Rochder aufgestellte Formel $[(C_{12}H_8O_8PbO) + 2(C_{12}H_7O_7PbO)]$ t eben so gut die $(C_{12}H_8O_8) + (C_{12}H_6O_6 2PbO)$ annehmen*). eselbe Formel dürfte auch dem Salze Bornträger's zummen unter der Voraussetzung, dass es einen geringen Ueberhuss des zweibasischen Salzes mechanisch eingemengt entlten habe. Diese Voraussetzung wird gerechtfertigt erscheinen, nn man bedenkt, wie schwierig es ist, constante Bleioxydrbindungen mit einem Körper von so schwachen chemischen genschaften, wie die Rutinsäure, hervorzubringen.

Die Zusammensetzung der Rutinsäure in ihren verschiedenen ständen und die ihrer Verbindungen mit Bleioxyd würde demich durch folgende Formeln dargestellt werden:

1) Krystallisirte Säure $C_{12}H_8O_8$ + aq.
2) Bei 100° getrocknet $C_{12}H_8O_8$
3) Aus Essigsäure krystallisirt $C_{12}H_7O_7$
4) Im zweibasischen Bleisalze $C_{12}H_6O_6 2PbO$
5) Rochleder's und Bornträger's (?) Bleisalz $(C_{12}H_8O_8) + (C_{12}H_6O_6 2PbO)$
6) Mein zweites Bleisalz $2(C_{12}H_8O_8) + (C_{12}H_6O_6 2PbO)$

Durch die vorliegende Untersuchung ist die Rutinsäure in ier Pflanze aus der Familie der Papilionaceen aufgefunden

---

*) Diese Formel würde in 100 Theilen voraussetzen:

		Rochleder's Formel dagegen:
C	29,26	28,76
H	2,83	2,95
O	22,64	23,61
PbO	45,27	44,69

worden; man kennt daher nun drei von einander ... sehr verschiedene Pflanzenfamilien, in denen sie vorkommt. ... Name entspricht sonach ihrem Vorkommen nicht mehr, und ... Aenderung desselben ist nicht nur darum, sondern auch aus ... Grunde wünschenswerth, wenn nicht nothwendig, weil ein ... dationsprodukt des ätherischen Rautenöls (Caprinsäure) ... Namen führt und in den neuern chemischen Werken (Löwig, Schlossberger) allein aufgenommen ist, während der ... Rede stehenden Rutinsäure keine Erwähnung geschieht. ... ungeachtet wage ich es nicht, jetzt schon einen neuen ... für dieselbe in Vorschlag zu bringen, weil ich glaube, ... entsprechender erst dann gegeben werden kann, nachdem ... wahre Constitution dieser interessanten Verbindnng vollständig aufgeklärt ist. Es ist überhaupt wahrscheinlich, dass sie ... in andern Pflanzen noch aufgefunden werden wird, da ihre Zusammensetzung sie in nahe Beziehung zu vielen, zum ... allgemeinsten Stoffen des Pflanzenreichs und deren Umwandlungs-Produkten bringt. Ich will nur Einige derselben hervorzuheben mir gestatten: Zunächst sind es die *Kohlehydrate* im ... Sinn (Cellulose, Stärkemehl, Gummi, Zucker), von denen ... nur durch ein Minus von Wasser verschieden ist. Sodann ... sie natürlich in einem ähnlichen Verhältnisse zu allen Verbindungen, welche neben Kohlenstoff die Elemente des Wassers enthalten.

Ich erwähne von diesen nur das *Saflorgelb* $C_{24}H_{15}O_{15}$, welches $= C_{12}H_6O_6 + C_{12}H_9O_9$ (d. i. wasserfreier Zucker) ist; das *Morindin* $C_{28}H_{15}O_{15}$; das *Alizarin* $C_{20}H_8O_6$; das *Purpurin* $C_{18}H_6O_6$.

Ferner steht sie mit der *Gerbsäure der Galläpfel* in naher Beziehung dadurch, dass sie der *Pyrogallussäure* $C_6H_3O_3$ polymer ist. Von dem *Morin* $C_{14}H_6O_8$ unterscheidet sie sich nur durch die Elemente von 2CO; denn $C_{12}H_6O_6 + 2CO = C_{14}H_6O_8$. Die *Carthaminsäure*, $C_{14}H_8O_7$, welche mit der Kaffeegerbsäure Rochleder's isomer ist, enthält die Elemente der Rutinsäure und Buttersäure; denn

$$
\begin{aligned}
4 \times C_{14}H_8O_7 &= C_{56}H_{32}O_{28} - \\
4 \times C_{12}H_6O_6 &= C_{48}H_{24}O_{24} - \\
\hline
C_8\,H_8\,O_4 &= \text{But.}
\end{aligned}
$$

Die *Carminsäure* $C_{28}H_{14}O_{16}$, welche der Viridinsäure Rochder's polymer ist, enthält die Elemente der Rutinsäure und pfelsäure, denn

$$C_{28}H_{14}O_{16}$$
$$- 2 \times C_{12}H_6O_8 = C_{24}H_{12}O_{12}$$
$$\text{Aepfelsäure} = C_4\ H_2\ O_4$$

Wenn von den Elementen des Chlorophylls

$$C_{18}H_9NO_8$$

die Elemente der Rutinsäure $C_{12}H_6\ O_6$

abgezogen werden, so bleiben $C_6\ H_3NO_2$,

h. es kann das Chlorophyll unter Aufnahme von $10\ O + 3HO$ den $6CO_2 + NH_4O + C_{12}H_8O_8 =$ Rutinsäure.

Obgleich für alle diese Beziehungen bis jetzt noch thatchliche Beweise mangeln, so glaube ich doch nicht, sie mit illschweigen übergehen zu sollen, da schon mehr als ein Mal r theoretische Nachweis ähnlicher Verhältnisse Veranlassung geben hat, dass die Wissenschaft auf dem Wege des Experients mit interessanten Thatsachen bereichert worden ist.

Anwendbarkeit der Rutinsäure und der chinesischen Gelbbeeren in der Färberei.

Die reine Rutinsäure, unter Zusatz von Alaun in kochendem asser gelöst, färbt sowohl ungebeizten, als mit Alaun gebeizten ollenstoff schön schwefelgelb.

Mit den Gelbbeeren wurden theils von einem tüchtigen aktischen Färber, theils von mir selbst Versuche angestellt, id diese haben ergeben, dass damit auf Wolle und Seide ein genehmes Gelb in verschiedenen Tönen hergestellt werden nn. Die Stoffe werden am zweckmässigsten in Alaun gebeizt id heiss in einer, unter Zusatz von Alaun (auf 1 Pfund Gelbeeren 2 Loth Alaun) bereiteten Abkochung ausgefärbt. Dadurch hält man ein Citrongelb mit einem Stich in's Grüne. Durch ltes Waschen mit Seife kann diese Farbe geschönt werden; rch heisses Seifenwasser verwandelt sie sich in Orange, weles aber durch eine Beimischung von Braun nicht schön erheint. Durch Erwärmen in ätzammoniakhaltigem Wasser dagen verliert die Farbe ihren grünen Ton und wird feurig urch eine geringe Beimischung von Roth. Aetzkali bräunt die

Farbe, durch Essig verschwindet die Bräunung wieder. Alle diese Mittel entziehen gleichzeitig dem gefärbten Zeuge etwas Farbstoff.

Durch wässrige schweflige Säure wird die Farbe auf dem Zeuge beim Kochen damit langsam gebleicht, durch Chlorkalk unter Zusatz von Säure schneller.

Auch am Lichte, ohne die direkte Einwirkung der Sonne, ist ein Verschiessen der Farbe sehr bald zu bemerken.

Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die chinesischen Gelbbeeren als Farbematerial nichts vor den uns bekannten voraus haben, es sei denn den grossen Gehalt an Farbstoff, der, wie ein oben angeführter Versuch nachweist, jedenfalls zwischen 20 und 25 p. C. derselben beträgt*).

LXX.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend. XXXVI*, 27.)

Nach den Untersuchungen Chevreul's ist der grössere Theil der von ihm geprüften natürlichen Fette fähig, sich durch die Verseifung in Fettsäuren und Glycerin zu zerlegen unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Ferner wies Chevreul zuerst die Analogie zwischen den Fetten und Aethern nach.

Pelouze versuchte den umgekehrten Weg, das Glycerin also von Neuem mit Säuren zu verbinden, in derselben Weise, wie man Alkohol mit diesen Körpern verbindet. Er stellte durch direkte Vereinigung die sulfoglycerinsauren und phosphoglycerin-

---

*) Mit dem Kraut der Raute angestellte Färbeversuche haben gänzlich ungenügende Resultate gegeben.

sauren Salze, ähnlich den sulfo- und phosphoweinsauren Salzen*) dar; ferner verband er das Glycerin mit Buttersäure**), welche von allen diesen Säuren am leichtesten zu ätherisiren ist.

Das Butyrin, das einzige von den neutralen Fetten, das man bis jetzt wirklich wieder erzeugen konnte, wird erhalten, indem man auf ein Gemenge von Glycerin und Buttersäure Schwefelsäure oder Salzsäure einwirken lässt.

Es ist mir gelungen, das Glycerin mit andern Säuren, mit Essigsäure, Valeriansäure, Benzoesäure, Fettsäure etc. zu verbinden. Die Methode, welche diese Verbindungen liefert, ist mit wenigen Modificationen die zur Aetherification der Fettsäuren von Pelouze und Gèlis angewendete, welche das Butyrin geliefert hat. Ich mische die trockne Säure mit syrupdickem Glycerin, erhitze das Gemenge auf 100°, worauf ich einen Strom Salzsäure-Gas einige Stunden lang durchströmen lasse, während die Temperatur auf 100° erhalten wird und lasse es im Gasstrom erkalten. Darauf überlasse ich das Ganze der gewöhnlichen Temperatur während mehrerer Stunden, Tage, oft mehrerer Wochen. Ich wiederhole nöthigenfalls die Einwirkung der Salzsäure. Nach Verlauf kürzerer oder längerer Zeit ist die Verbindung gebildet; um sie zu isoliren, genügt es, das Gemenge mit kohlensaurem Natron zu sättigen. Man reinigt sie durch wiederholtes Waschen und nach den gewöhnlichen Verfahren.

Die genannten Verbindungen sind ölartig, wenig oder gar nicht in Wasser löslich; sie sind neutral und gehen mit kohlensauren Alkalien unmittelbar keine Verbindung ein. Die Alkalien greifen sie langsam an und verseifen sie, wobei die Säure und das Glycerin regenerirt werden. Man kann sie auch zersetzen, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Salzsäure sättigt, auf die Weise, wie Rochleder das Glycerin aus dem Ricinusöl gewann. Man erhält nach 24 Stunden den Aether der angewendeten Säure und das Glycerin. Es ist hinreichend, den Aether mit Wasser zu fällen (ausgenommen den Essigäther) und die wässrige Lösung zu verdampfen, welche das Glycerin liefert. Es enthält noch geringe Mengen freier Säure, von denen man

*) Später stellte Berzelius die Tartroglycerinsäuren dar.

**) Ueber die Buttersäure, Pelouze und Gèlis, *Ann. de chim. et de phys. X, 3. Série.*

es am besten durch Einwirkung kleiner Quantitäten Silberoxyd befreit; man setzt dann Wasser hinzu und filtrirt. Die concentrirte Lösung giebt reines Glycerin mit allen seinen Eigenschaften. Auf diese Weise habe ich aus den gebildeten Verbindungen die Benzoesäure, Valeriansäure, Essigsäure und Fettsäure wieder dargestellt.

Die essigsaure Verbindung (Acetin) ist sehr löslich in Wasser, besitzt einen angenehmen Geruch, ähnlich dem des Essigäthers, aber noch dauernder. Wird sie vorsichtig der fractionirten Destillation unterworfen, so kann sie ohne merkliche Zersetzung verflüchtigt werden. Sie behält nach dieser Operation ihren angenehmen Geruch und erscheint als ein durchsichtiges und farbloses Oel, welches wie das Glycerin anfangs einen zuckerartigen später pikanten und ätherartigen Geschmack zeigt. Mit Chlorwasserstoffgas und Alhohol behandelt bildet sich, wie vor der Destillation, Essigäther und Glycerin. Wird das Gemenge von Essigsäure und Glycerin bei 100⁰ wieder mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, so bildet sich der Körper erst nach Verlauf einer Woche. Mehrere natürliche Oele, die von Chevreul und Andern untersucht sind, besonders der Leberthran, geben bei der Verseifung Essigsäure; es wäre möglich, dass das Acetin unter den Substanzen dieser Oele sich fertig gebildet vorfinde.

Die Verbindung mit Valeriansäure (Valerin) bildet sich leichter. Sie besitzt einen eigenthümlichen, übrigens ziemlich schwachen Geruch wie Aether und Valeriansäure. Dies sind die Eigenschaften des von Chevreul beschriebenen Phocenin's, eine der Substanzen des Delphinöls, das sich in Phoceninsäure oder Valeriansäure und Glycerin zerlegt. Die Menge des Phocenins in diesen Oelen kann bis auf $^1/_4$ oder $^1/_3$ ihres Gewichts steigen.

Die Verbindung mit Benzoesäure (Benzoicin) bildet sich nach einigen Stunden. Sie ist klebriger als die beiden vorhergehenden. Ihr Geruch ist aromatisch und etwas pfefferartig.

Die Verbindung mit Fettsäure (Sebin) bildet sich in grosser Menge nach 24 Stunden. Dies ist ein Beispiel einer neutralen Verbindung zwischen einer zweibasischen Säure und Glycerin.

Die vorstehenden Verbindungen sind nicht die einzigen, welche das Glycerin liefert. Ich habe schon einige andere erhalten und ich hoffe auch dahin zu gelangen, die wichtigsten Glycerin-Verbindungen das Margarin und Stearin darzustellen.

LXXII.
Ueber die Gährung der Citronsäure.

Von
J. Gersonne.

(*Compt. rend.* XXXVI, 197.)

Den Fabrikanten von Citronsäure ist es schon längst bekannt, ss sich der citronsaure Kalk nur schwierig unverändert aufwahren lässt, dass er sich nach einer gewissen Zeit zersetzt d dann keine Citronsäure mehr liefert. Man kannte jedoch Natur der Zersetzungsprodukte nicht und begnügte sich annehmen, der citronsaure Kalk habe sich in kohlensauren umwandelt. Diese Annahme, welche schon wegen der Zusamensetzung der Citronsäure wenig wahrscheinlich ist, wird durch e Beobachtung von Nöllner und Nicklès über die freiwile Zersetzung des Weinsteins noch zweifelhafter.

Wenn man, nachdem der geklärte Citronensaft mit Kreide sättigt worden ist, die Flüssigkeit in einem Gefäss, das mit ner Röhre zum Aufsammeln von Gas versehen ist, kocht, so merkt man nach ein oder zwei Tagen bei 30—35° eine Gastwickelung, welche bis zur vollständigen Umwandlung des cinsauren Kalks fortdauert.

Wendet man statt des geklärten Saftes rohen an, so geht e Zersetzung viel rascher.

Dasselbe Verfahren wiederholte ich mit ganz reiner Citronure, indem ich der Lösung des citronsauren Kalks etwas Bierfe zusetzte; die Zersetzung erfolgte viel rascher, als in den ei ersten Versuchen.

In allen Fällen sieht man, dass der citronsaure Kalk allählich verschwindet, die Flüssigkeit zeigt den unangenehmen ruch der Buttersäuregährung. Das entwickelte Gas bestand mer aus einem Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff; e Menge des letztern ist von Anfang bis zu Ende veränderlich.

Die Flüssigkeit, welche durch die Gährung erhalten worden ar, giebt nach dem Filtriren und Verdampfen ein weisses arzenförmiges Kalksalz, ohne Anzeichen von Krystallisation,

das sich in Wasser ohne eine besondere Erscheinung ziemlich gut löst.

Das Salz mit reinem salpetersauren Silber zersetzt giebt einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher beim Waschen mit heissem Wasser fast vollständig verschwindet. Die vorsichtig verdampften Waschwässer liefern schöne nadelförmige, dem essigsauren Silber sehr ähnliche Krystalle.

Der beim Waschen bleibende Rückstand und das krystallisirte Salz wurden nach vollständigem Trocknen über Schwefelsäure getrennt untersucht, der erstere gab 56,13 p. C. Silber, der letztere in drei Bestimmungen 62,75, 62,60, 62,86 p. C. Silber. Wie man sieht, nähert sich das erstere Salz in seiner Zusammensetzung dem buttersauren, das zweite dem essigsauren Silber. Das buttersaure Silber giebt in runden Zahlen 54 p. C., das essigsaure 64 p. C. Silber. Es scheinen demnach die beiden Salze Gemenge von buttersaurem mit etwas essigsaurem, und essigsaurem mit etwas buttersaurem Silber zu sein. Um nachzuweisen, dass ich es nicht mit (Butteressigsäure) Metacetonsäure zu thun hätte, welche Nicklès bei der Gährung des Weinsteins gefunden, suchte ich diese zwei Säuren zu trennen und zwar durch fractionirte Destillation.

Eine grosse Menge durch Gährung zersetzten citronsauren Kalks verwandelte ich durch doppelte Zersetzung mittelst kohlensauren Natrons in Natronsalz. Die Lösung gab nach dem Verdampfen eine reichliche und schöne Krystallisation von essigsaurem Natron. Die Mutterlaugen gaben nach einer letzten Concentration eine verworrene Krystallmasse von fettigem Ansehen, die sich mit kaltem Wasser schwierig benetzte.

Diese Masse mit syrupartiger Phosphorsäure behandelt trennte sich bald in zwei Schichten. Die obere, von ölartigem Ansehen, ist einer flüchtigen Fettsäure sehr ähnlich und besitzt den Geruch wie ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure. Wird diese Flüssigkeit destillirt, so beginnt sie bei 110° zu sieden, der Siedepunkt steigt allmählich bis 160°, wo er dann fast stationär bleibt. Das bei 150° erhaltene Produkt besitzt den pikanten und stechenden Geruch der Essigsäure, während das bei 160° übergegangene Destillat ganz den Geruch der Buttersäure hat; es löst sich wie diese in Wasser und der Ueberschuss schwimmt auf der Oberfläche der wässrigen Lösung.

Die Lösung dieser Säure wurde mit Ammoniak gesättigt und dann mit salpetersaurem Silber gefällt; es entstand ein weisses flockiges Salz, welches, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse 54,76 — 55,105 p. C. Silber gab, Zahlen, welche mit den aus buttersaurem Silber berechneten vollkommen übereinstimmen. Die physikalischen Eigenschaften dieser Säure, eben so wie die Bestimmung des Silbers, charakterisiren die Buttersäure in genügender Weise; die Elementar-Analyse bestätigte die Thatsache*).

Der citronsaure Kalk wandelt sich also durch eine wirkliche Gährung um in *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Kohlensäure* und *Wasserstoff*, wie folgende Gleichung zeigt:

$$4(C_{12}H_5O_{11}, 3HO) + 4HO = 3(C_4H_4O_4) + 2(C_8H_8O_4) + 20\,CO_2 + 8H.$$

Die beständige Gegenwart des Wasserstoffs in den Zersetzungsprodukten der Citronsäure lässt jedoch die Annahme zu, dass sich zu Anfang Milchsäure bildet, nach der folgenden Gleichung:

$$4(C_{12}H_5O_{11}, 3HO) + 4HO = 3(C_4H_4O_4) + 4(C_6H_6O_6) + 12CO_2,$$

und dass die Milchsäure sich in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zersetzt,

$$4(C_6H_6O_6) = 2(C_8H_8O_4) + 8CO_2 + 8H.$$

---

*) 0,41 Grm. Silbersalz gaben 0,364 CO_2 = 24,19 C.
0,713 „ „ „ 0,634 „ = 24,25 C.
0,244 HO = 3,80 H.

LXXIII.
Ueber die Zusammensetzung der Milch.

Von

Vernois und *Alfred Becquerel.*

(*Compt. rend. XXXVI*, 187.)

Vergleicht man die bis jetzt veröffentlichten Analysen der Milch von Frauen, Kühen etc., so findet man in ihren Resultaten keine Uebereinstimmung. Die Abweichungen sind von der Art, dass man sie insgesammt dem Verfahren der Analyse zuschreiben muss. Wir haben unsere Analysen nach einer Methode ausgeführt, die sich für gesunde und kranke Milch, für die von Frauen und der wichtigsten Hausthiere anwenden lässt.

Man theilt ungefähr 60 Grm. Milch in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird bei einer Temperatur, die 60—80° nicht übersteigen darf, zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen. Die Gewichts-Differenz ergiebt die Menge des Wassers; das Gewicht des Rückstandes die Menge der festen Substanzen. Den Rückstand behandelt man mit Aether, um die Menge des Fettes zu erhalten; durch Einäscherung isolirt man hierauf die Salze. Die zweite Hälfte von 30 Grm. dient zur Bestimmung des Zuckers. Zu dem Zwecke coagulirt man sie mit etwas Lab und Essigsäure, filtrirt und bestimmt nun im Filtrat den Zucker mittelst des Saccharimeters. Der Grad der Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls giebt mittelst einer Tabelle genau die Menge des Milchzuckers. Die Menge des Caseïns ergiebt sich aus der Gewichts-Differenz zwischen dem Gesammtgewicht der festen Substanzen und der Summe der direkt bestimmten. Bei dieser Bestimmungsweise des Caseïns sind die Schwierigkeiten vermieden, welche eine direkte Ausziehung veranlasst. Es bleibt allerdings mit den *Extractivstoffen* verbunden, deren unbestimmte Natur aber auf die Genauigkeit der Resultate keinen Einfluss hat.

1. Theil. Von den zahlreichen Beobachtungen, die wir gesammelt hatten, benutzten wir 89 vollkommen übereinstimmende, um die physiologische Zusammensetzung der Milch fest-

zustellen. Wir haben die Milch nach dem Alter der Säugenden von 15 bis 45 Jahren analysirt; ferner nach der Dauer *(âge du lait)* der Milchabsonderung von 1 bis zu 15 Tagen (Tag für Tag) und von 1 bis zu 24 Monaten. Wir haben die Einflüsse untersucht, welche die Constitution etc. bedingt.

Die Milch der Frauen giebt im Normalzustande in 1000 Grm.:

Wasser	889,08
Feste Substanzen	110,92
Zucker	43,64
Caseïn und Extractivstoffe	39,24
Butter	26,66
Salze	1,38
Das spec. Gew. ist	1,03267

Die Substanzen sind nach der Menge, in der sie vorkommen, geordnet. Im Allgemeinen bewirkt das Alter der Säugenden keine merkliche Veränderung der Dichtigkeit, der Menge des Wassers und der festen Substanzen; ein wirklicher Unterschied findet nur in den äussersten Grenzen des Alters statt.

Die Milch der Säugenden von 15 bis zu 20 Jahren enthält mehr feste Substanz als die der Säugenden von 35 bis 40 Jahren. Im Colostrum ist die Menge der Butter bedeutend vermehrt. Die Zusammensetzung der Milch bei *schwacher* Constitution weicht kaum von der normalen ab; bei *starker* hingegen vermindert sich die Menge der festen Substanzen. Die Milch von erstgebärenden Müttern nähert sich mehr dem physiologischen Mittel, als die derjenigen, welche mehrmals geboren haben. Gegen das Ende der Schwangerschaft vermehren sich die festen Substanzen, zu Anfang aber ändert sich die Milch in ihrer Zusammensetzung nicht. Während der Regel vermindert sich das spec. Gewicht, Wasser und Zucker, wogegen die Menge der festen Substanzen zunimmt, vorzugsweise des Caseïns; die Milch der dunkelhaarigen Frauen übertrifft die der blondhaarigen. Bei schlechter Ernährung geht zu viel Wasser in die Milch über, während hauptsächlich Fett und Caseïn abnehmen. Uebermaass von Fett oder Caseïn zeigt sich immer bei einem schlechten Gesundheitszustande der Säuglinge. Der erste und zweite Zug zeigt bei den Frauen nicht die Verschiedenheiten, welche man bei Kühen, Ziegen etc. gefunden hat. Es giebt indess auch Frauen, in deren Milch beständig ein Ueberschuss von Fett oder Caseïn existirt.

2. Theil. Der zweite Theil unserer Arbeit war der Untersuchung der Milch im Zustande der Krankheit gewidmet. Er ist auf 46 Krankheitsfälle basirt, nämlich auf 19 acute und auf 27 chronische Fälle. Wir haben diese beiden Arten von Krankheiten immer getrennt, da sie, wenigstens hinsichtlich ihres Einflusses auf die chemische Zusammensetzung der Milch einen bemerkenswerthen Gegensatz zeigen. In acuten wie in chronischen Krankheiten vermindert sich das Wasser und vermehren sich die festen Substanzen. In erstern aber nimmt der Zucker bedeutend ab; die drei andern Substanzen nehmen zu in wachsender Progression von den Salzen und dem Fett bis zum Caseïn, welches allein fast den ganzen durch Zucker verursachten Verlust ersetzt. In den chronischen Krankheiten steigt die Menge des Fetts und der Salze, der Zucker bleibt unverändert, das Caseïn vermindert sich. In den erstern also nimmt ein Element der Respiration ab, dagegen vermehrt sich ein Element der Ernährung, in den letztern erfolgt umgekehrt Verlust an nährenden Stoffen und ist Ueberschuss an Athmungsstoff da. Sollten diese letztern Veränderungen in chronischen Krankheiten etwa das Kind empfänglicher machen für die organischen Mängel und Schwächen der Mutter?

Die Zusammensetzung war:

	In acuten	In chronischen
	Krankheiten:	
Wasser	884,91	885,80
Feste Substanzen	115,09	114,50
Zucker	33,10	43,37
Caseïn u. Extractivstoffe	50,40	37,06
Butter	29,86	32,57
Salze	1,73	1,50
Dichtigkeit	1,03120	1,03147

Als besonders wichtige Resultate bemerken wir, dass bei Tuberculose der Lungen ohne Diarrhoe oder Abmagerung wenig merkliche Veränderungen eintreten. Im entgegengesetzten Falle wird das Gewicht der festen Substanzen bedeutend vermindert und der ganze Verlust erstreckt sich auf das Fett. In der Syphilis nimmt die Dichtigkeit ausserordentlich zu, das Fett verringert sich und die Salze nehmen ausser Verhältniss zu. Wie beim Blute und beim Harn sind die Elemente der Milch nicht von einander abhängig. Jedes Element scheint daher eine bestimmte

Existenz zu besitzen, welche von speciellen Einflüssen abhängig ist. Es giebt kein gesetzmässiges und constantes Verhältniss in ihrer Entwicklung und bis jetzt giebt weder die Untersuchung der Dichtigkeit, noch der Butter oder jedes andern einzelnen Stoffs eine klare Vorstellung von dem, was man die Güte der Milch nennt. Diese kann nur durch die vollständige Analyse gefunden werden.

LXXIV.

Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten.

Von

E. Frankland.

(Phil. Magaz. Vol. V, p. 159.)

Unter dem obigen Titel beschrieb ich vor mehr als drei Jahren*) einige vorläufige Versuche, welche die Existenz gewisser organischer Verbindungen beweisen, die dem Kakodyl sehr ähnlich sind und, wie dieses, ein Metall oder in einigen Fällen Phosphor in Verbindung mit den Gruppen C_2H_3, C_4H_5, C_6H_7 u. s. w. enthalten. Ich stellte die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zinkmethyls, ZnC_2H_3, und Zinkäthyls, ZnC_4H_5, fest, gab Methoden an, die entsprechenden Verbindungen von Zinn, Arsenik und Phosphor durch Einwirkung auf die Jodide der Alkoholradicale zu erhalten und sprach die Ansicht aus, dass wegen der Aehnlichkeit des Verhaltens mit Wasserstoff die Gruppen C_nH_{n+1} die meisten, wenn nicht alle, der in nachstehender Tabelle aufgeführten Verbindungen zu bilden im Stande sein würden, von denen die mit * bezeichneten schon bekannt sind.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXI, p. 213.

Wasserstoff-Reihe.	Methyl-Reihe.	Aethyl-Reihe.	Butyl-Reihe.	Valyl-Reihe.	Amyl-Reihe.	Phenyl-Reihe.
ZnH	Zn C_2H_3*	Zn C_4H_5*	Zn C_6H_7	Zn H_8O_9	Zn $C_{10}H_{11}$	Zn $C_{12}H_5$
AsH_2*	$As(C_2H_3)_2$*	$As(C_4H_5)_2$	$As(C_6H_7)_2$	$As(C_8H_9)_2$	$As(C_{10}H_{11})_2$	$As(C_{12}H_5)_2$
SbH_3*	$Sb(C_2H_3)_3$*	$Sb(C_4H_5)_3$	$Sb(C_6H_7)_3$	$Sb(C_8H_9)_3$	$Sb(C_{10}H_{11})_3$	$Sb(C_{12}H_5)_3$
PH_3*	$P(C_2H_3)_3$*	$P(C_4H_5)_3$	$P(C_6H_7)_3$	$P(C_8H_9)_3$	$P(C_{10}H_{11})_3$	$P(C_{12}H_5)_3$

Neuerlich haben Löwig und Schweitzer*) das Stibäthyl largestellt und die Bildung des Stibäthyls, Stibamyls und des Bismäthyls und Phosphoräthyls so wie der entsprechenden Mehyl- und Amylverbindungen in Aussicht gestellt.

Ich habe meine Untersuchungen fortgesetzt und habe die Reihe um einige neue Glieder vermehrt, deren Kenntniss ich nach und nach mittheilen werde.

Die Mittel, deren ich mich zur Bildung dieser Verbindungen bediente, sind Wärme und Licht; manchmal können beide, manchmal nur eins Anwendung finden. Wo Wärme angewendet wurde, da schloss ich die Substanzen in luftleere 12 Zoll lange und $^1/_2$—1 Zoll weite Glasröhren ein, deren Glasstärke ungefähr $^1/_8$ Zoll betrug und tauchte sie zur Hälfte in ein Oelbad. Wo Licht Anwendung fand, wurden die Substanzen in ähnliche Röhren ingeschlossen, die sich nahe beim Focus eines 18-zölligen paabolischen Brennspiegels befanden, entweder isolirt, oder von iner Lösung von Kupfervitriol umgeben.

Wirkung des Zinns auf Aethyljodid. Werden Zinn und odäther der Einwirkung des Lichts oder der Wärme ausgesetzt, o löst sich das Zinn allmählig auf und die Lösung erstarrt u einer Masse fast farbloser Krystalle. Das blosse diffuse Tageslicht ist diese Umwandlung zu bewirken im Stande, aber es geıören mehrere Wochen oder Monate dazu, im Brennpunkt des Brennspiegels dagegen geht sie in wenigen sonnenhellen Tagen or sich. Bei Anwendung von Wärme findet die Zersetzung bei 180° C. statt und man muss, um Explosionen zu vermeiden, die Röhren nur $^1/_2$ Zoll weit nehmen und sie nur zu $^1/_4$ anfüllen. Der ausgezogene Theil der Röhre wird nach vollendeter Einvirkung unter schwefelkaliumhaltigem Wasser abgebrochen und unter einem Gefäss, mit derselben Flüssigkeit angefüllt, wobei nan die Gase auffängt, das krystallisirte Produkt aus der Röhre entfernt, ein wenig erhitzt, um den Ueberschuss des Aethyljodids zu entfernen und in Alkohol gelöst, wobei es nur ein wenig rothes Jodzinn ungelöst zurücklässt. Im Vacuo verdunstet setzt die alkoholische Lösung eine reichliche Menge Krystallnadeln ab, die nach Waschen mit verdünntem Alkohol, Trocknen zwichen

*) S. dies. Journ. XLIX, 382. L, 321.

Fliesspapier und über Schwefelsäure folgendes analytische Resultat lieferten:

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_4	24	11,18	—	11,21	11,19	11,18	—
H_5	5	2,33	—	2,32	2,35	2,33	—
Sn	58,82	27,40	27,18	—	—	—	27,12
J	126,84	59,09	59,21	—	—	—	58,76

Das Verfahren bei der Analyse war:

1) 1,6806 Grm. wurden mit wässrigem Ammoniak behandelt, wobei sich Jodammonium und Stannäthyloxyd bildete, welches, als unlöslich in Ammoniak, auf dem Filter gesammelt und bei 100° C. getrocknet 0,7263 Grm. wog und mit Salpetersäure zersetzt 0,5811 Grm. Zinnoxyd gab. Die mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzte Lösung des Jodammoniums lieferte 1,8418 Grm. Jodsilber.

2) 1,4254 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5858 Grm. C̈ und 0,2975 Grm. Ḣ.

3) 1,2209 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5008 Grm. C̈ und 0,2580 Grm. Ḣ.

4) 0,9113 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3735 Grm. C̈ und 0,1908 Grm. Ḣ.

5) 2,098 Grm., wie in 1 behandelt, gaben 0,9218 Grm. Stannäthyloxyd und daraus 0,7239 Zinn und 2,2883 Jodsilber.

Ich nenne die Verbindung *Stannäthyljodid.* Sie krystallisirt in langen durchsichtigen, schwach strohgelben rechtwinkligen Prismen, ist sehr löslich in Aether und siedendem Alkohol, weniger in Wasser und kaltem Alkohol; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, indem sich Stannäthyloxyd ausscheidet. Sie schmilzt bei 42° C. und siedet bei 240° C., wobei sie sich theilweis zersetzt. Sie riecht eigenthümlich stechend, ähnlich wie ätherisches Senföl, und reizt stark die Schleimhäute von Augen und Nase, obwohl sie bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüchtig genannt werden kann.

Stannäthyloxyd bildet sich bei der Behandlung des Jodids mit Alkalien. Im Ueberschuss von Kali und Natron löst es

sich, in Ammoniak ist es unlöslich. Das auf die letzte Art bereitete Oxyd hat folgende Zusammensetzung:

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_4	24	25,05	25,09	—	—
H_5	5	5,22	5,18	—	—
Sn	58,82	61,39	—	62,25	61,73
O	8	8,34	—	—	—

Hieraus ergiebt sich, dass, wenn Stannäthyloxyd aus Stannäthyljodid entsteht, letzteres 44,64 p. C. Oxyd liefern muss, Analyse 1 und 5 des Jodids gaben 43,22 und 43,93 p. C. Die Analysen entsprechen sehr gut der Berechnung, wenn man erwägt, dass das Oxyd nicht absolut unlöslich in Ammoniak ist.

Die Eigenschaften des Stannäthyloxyds sind folgende: ein milchweisses amorphes Pulver, ähnlich dem Zinnoxyd, von schwach ätherischem Geruch und bitterm Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und fixen Alkalien; bildet meist schwer krystallisirende Salze, von denen die mit starken Säuren sauer reagiren. Das salpetersaure Salz verpufft bei 120° C. Gegen Reagentien verhalten sich die Stannäthyloxydsalze den Zinnoxydsalzen so ähnlich, dass sie schwer von einander zu unterscheiden sind.

Stannäthylsulphuret. Wenn Schwefelwasserstoff durch eine saure Lösung eines Stannäthyloxydsalzes geleitet wird, so scheidet sich ein rahmfarbiger Körper aus, der unlöslich in verdünnten Säuren und Ammoniak ist, aber löslich in concentrirter Salzsäure, fixen Alkalien und Schwefelalkalien, aus letztern beiden scheidet er sich bei Zusatz von Säure unverändert aus. Ich habe ihn nicht analysirt, aber es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass er aus C_4H_5SnS besteht. Er riecht stechend und sehr ekelhaft wie verwesender Meerrettig, schmilzt beim Erhitzen wobei er schäumt und Dämpfe von unerträglichem Geruch ausstösst. Mit Salpetersäure zersetzt er sich unter Bildung von Zinnoxyd.

Stannäthylchlorid bildet sich am besten, wenn das Oxyd in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Es krystallisirt beim Verdampfen im luftleeren Raum in langen farblosen Nadeln, iso-

morph mit dem Jodid, dem es auch sehr in allen Eigenschaften ähnelt, nur ist es flüchtiger und daher von intensiverem Geruch.

Stannäthylium. Taucht man einen Zinkstreifen in die Lösung eines Stannäthylsalzes, z. B. des Chlorids, so bedeckt sich, namentlich bei mässigem Erwärmen, der Streifen schnell mit schweren gelben ölartigen Tropfen, die sich nachher am Boden des Gefässes ansammeln. Das gelbe Oel wurde mit der Pipette herausgenommen, mit viel kaltem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann analysirt. Es gab folgende Resultate:

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.
C_4	24	27,32	26,95
H_5	5	5,69	5,51
Sn	58,82	66,99	

0,3150 Grm. mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,3498 $\ddot{C}$ und 0,1757 $\dot{H}$.

Die gefundene stimmt mit der berechneten Zusammensetzung so gut als man es von einem Körper verlangen kann, der sich schwer durch Wasser reinigen lässt und weder krystallisirt noch sich unzersetzt destilliren lässt. Das Stannäthylium bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, schwere, ölartige Flüssigkeit von gelber oder bräunlich gelber Farbe, heftig stechendem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; es siedet bei 150° C, wobei sich Zinn absetzt und eine farblose Flüssigkeit abdestillirt, die vielleicht ein Biäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ ist. An der Luft ändert sich das Stannäthylium schnell in Oxyd um, mit den Haloiden verbindet es sich unmittelbar. Das Bromid, erhalten durch Vermischung alkoholischer Lösungen von Brom und Stannäthylium, bildet beim freiwilligen Verdunsten lange weisse Nadeln, die dem Chlorid sehr ähnlich sind und bei der Analyse die Zusammensetzung C_4H_5SnBr lieferten: 0,973 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5108 Grm. $\ddot{C}$ und 0,2582 Grm. $\dot{H}$.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.
C_4	24	14,30	14,32
H_5	5	2,98	2,95
Sn	58,82	35,05	
Br	80,00	47,67	

Untersuchung der Gase. Die über schwefelkaliumhaltigem Wasser 12 Stunden lang aufbewahrten Gase, die sich bei Einwirkung des Zinns auf Aethyljodid gebildet hatten, lieferten bei der Untersuchung folgendes Ergebniss:

Gewicht des mit Gas gefüllten Gefässes	35,4712 Grm.
Temperatur des Zimmers	20,8° C.
Barometerstand	761,2 Mm.
Innere Höhe der Quecksilbersäule	15,2 Mm.
Temperatur im Gehäus der Waage	22,6° C.
Gewicht des mit trockner Luft gefüllten Gefässes	35,4703 Grm.
Temperatur im Gehäuse der Waage	22,8° C.
Capacität des Gefässes	140,5 CC.

Daraus berechnet sich das spec. Gewicht = 1,0384.

Die Untersuchung des Gasrestes im Eudiometer ergab:

	Volumina.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule.	Barometer.	Corrigirtes Volum b. 0° C. u. 1 Meter Druck.
1. Im kleinen Eudiometer.			Mm.		
Das Gas (trocken)	143,4	21,0° C.	16,3	760,5	99,09
Gas nach Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (trocken)	122,5	18,2°	37,0	754,7	82,42
2. Im Verbrennungs-Eudiometer.					
Angewendetes Gas (feucht)	110,3	18,1°	570,7	755,2	17,48
Gas nach Zusatz v. Sauerstoff (feucht)	383,6	18,3°	274,7	755,7	167,31
„ „ der Explosion (feucht)	326,9	18,4°	332,4	755,8	124,86
„ „ d. Absorption der C̈ (trocken)	264,5	17,0°	398,3	760,7	90,23
„ n. Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	592,5	17,0°	77,9	761,6	381,33
„ nach der Explosion (feucht)	303,5	17,7°	355,9	762,7	111,64

Da das von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirte Gas ungefähr in seinem gleichen Volum Alkohol sich löste, konnte es weder Wasserstoff noch Methylwasserstoff enthalten und das Resultat der Verbrennung beweist, dass es Aethylwasserstoff ist; denn ich habe gezeigt, dass 1 Vol. Aethylwasserstoff 3,5 Vol. Sauerstoff verbraucht und 2 Vol. Kohlensäure bildet, mit welchen Zahlen die der Analyse sehr genau übereinstimmen, nämlich 17,48 Vol., worin 0,33 Stickstoff, also 17,15 Vol. brennbares Gas verzehrten 59,93 Sauerstoff und bildeten 34,63 Kohlensäure, demnach 1 Vol. brennbares Gas verzehrten 3,49 Sauerstoff und bildeten 2,01 Kohlensäure.

Ferner stimmt auch das Gas in allen seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem aus Zink, Wasser und Aethyljodid dargestellten Aethylwasserstoff überein.

Die Zusammensetzung des durch die rauchende Schwefelsäure absorbirten Gases wurde durch Verpuffung eines bekannten Volums der Originalsubstanz ermittelt. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Beobachtete Volumina.	Temperatur.	Unterschied der Quecksilber-Säule. Mm.	Barom.-Stand.	Corrigirtes Volum b. 0° C. u. 1 Meter Druck.
Angewendetes Gas (feucht)	122,0	19,7° C.	563,0	764,2	20,95
Gas nach Zusatz v. Sauerst. (feucht)	424,5	20,0°	240,4	764,3	200,33
„ nach der Explosion (feucht)	363,5	20,4°	301,0	763,5	150,40
„ nach d. Absorption der C̈ (trocken)	296,7	19,7°	366,4	760,4	109,03
„ nach Zusatz v. Wasserst. (trocken)	683,1	21,7°	4,0	760,8	478,89
„ nach der Explosion (feucht)	368,6	21,8°	293,3	761,2	153,09

Es verbrauchten hiernach 20,95 Vol., worin 0,33 Stickstoff, also 20,62 Vol. brennbaren Gases 70,78 Vol. Sauerstoff und gaben 41,37 Vol. C̈. Da nun nach den beiden vorigen Analysen in den 20,62 Vol. 17,10 Vol. Aethylwasserstoff, welche 59,85 Sauerstoff verzehren und 34,2 C̈ erzeugen, enthalten sein mussten, so ist offenbar das Verhältniss des verbrauchten Sauerstoffs zu der gebildeten Kohlensäure in 1 Vol. des von der Schwefelsäure absorbirten Gases = 3,1 : 2,03, denn 3,52 Vol. verzehrten 10,93 Sauerstoff und bildeten 7,17 Kohlensäure. Demnach war das durch rauchende Schwefelsäure absorbirte Gas ölbildendes.

Die letzte Analyse kann als Controle für die beiden vorhergehenden angewendet werden, denn wenn wir das Volum des beigemengten Stickstoffs mit x, das des Aethylwasserstoffs mit y, das des ölbildenden Gases mit z, ferner das Volum der gemischten Gase mit A, des verbrauchten Sauerstoffs mit B und der gebildeten Kohlensäure mit C bezeichnen, so bekommen wir:

$$x + y + z = A$$
$$\frac{7}{2}y + 3z = B$$
$$2y + 2z = C$$

woraus sich für x, y und z die Werthe ableiten:

$$\begin{aligned} x &= 0{,}27 \\ y &= 17{,}06 \\ z &= \underline{3{,}62} \\ & \quad 20{,}95 \end{aligned}$$

Die procentige Zusammensetzung der unter Hülfe von Wärme aus der Einwirkung des Zinns auf Jodäthyl entstandenen Gase ist also:

	1 u. 2.	3.
Aethylwasserstoff	81,61	81,43
Oelbildendes Gas	16,82	17,28
Stickstoff	1,57	1,29

Und diese Zusammensetzung wird durch das spec. Gewicht bestätigt, denn:

$$\begin{array}{llll} C_4H_5H & 81{,}61 \,.\, 1{,}03652 = 84{,}590 & & \\ C_4H_4 & 16{,}82 \,.\, 0{,}96742 = 16{,}272 & & \\ N & \underline{\;\;1{,}57 \,.\, 0{,}96740 = \;\;1{,}519} & & \text{Gefunden.} \\ & 100 \qquad\qquad \frac{102{,}381}{100} & = 1{,}02381 & 1{,}0384 \end{array}$$

Die Anwesenheit des Aethylwasserstoffs und ölbildenden Gases beweist, dass auch ein Antheil Jodäthyl durch das Zinn zersetzt wird unter Bildung von Jodzinn und Aethyl, wovon letzteres im Moment des Freiwerdens sich in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas zerlegt.

$$\begin{matrix} 2C_4H_5J \\ 2Sn \end{matrix} = \left\{ \begin{matrix} C_4H_5H \\ C_4H_4 \\ 2SnJ \end{matrix} \right.$$

Der grosse Ueberschuss an Aethylwasserstoff in obigen Analysen hat seine Ursache entweder in der grösseren Löslichkeit des ölbildenden Gases im Jodäthyl oder in der Gegenwart von Feuchtigkeit in den Substanzen, welche Anlass zur Bildung von Zinnoxydjodür und Aethylwasserstoff giebt, denn C_4H_5J, 2Sn und $\dot{H} = C_4H_5H$ und $\dot{S}n + SnJ$.

Wahrscheinlich tragen beide Umstände zur reichlichen Bildung des Aethylwasserstoffs bei; aber der sehr geringe Betrag gasiger Produkte im Vergleich mit den festen, überzeugte mich, dass die Entstehung der ersteren nur ein Nebenumstand ist.

Die durch Einwirkung des Lichts auf Zinn und Jodäthyl

entwickelten Gase sind den vorher erwähnten vollkommen ähnlich.

Stannmethylium und Stannamylium bilden sich auf analoge Weise, ihre Salze sind isomorph mit denen des Stannäthyliums.

(Fortsetzung folgt.)

LXXV.
Chemische Untersuchungen über die mexicanische Honig-Ameise.

Von

Ch. Wetherill.

(Chem. Gaz. No. 248. Febr. 1853, p. 72.)

Die merkwürdigen Thiere, welche das Material zu dieser Untersuchung abgaben, wurden dem Verf. von Dr. Leidy verschafft und befanden sich in Alkohol. Der Bauch einiger war ausgedehnt, anderer ganz schlaff, die Flüssigkeit in einigen hell bernsteingelb, in andern dunkler gefärbt. Der Honig aus sechs Ameisen wog 2,3653 Grm., ihre Leiber hatten ein Gewicht von 0,288 Grm., es betrug also das Gewicht des Honigs in jeder Ameise durchschnittlich 8,2 Mal mehr als das Gewicht ihres Körpers. Das spec. Gewicht der mit Honig gefüllten Thiere, in Alkohol genommen, war = 1,28, das der Körper allein = 1,05.

Der aus den Ameisen gezogene Syrup hatte einen angenehmen süssen Geschmack, roch sehr ähnlich dem Meerzwiebelsyrup und reagirte schwach sauer. Er trocknete im Wasserbade zu einer gummiartigen Masse ein und zeigte nach mehreren Wochen noch keine Spur von Krystallisation, zog aber sehr stark Wasser aus der Luft an.

Der trockne Zucker löste sich völlig in gewöhnlichem Alkohol, nicht ganz in fast absolutem. Die Lösung hatte genau den Geruch von parfümirtem Bay-Rum und lieferte nach mehreren Tagen nichts Krystallisirtes. Der Syrup trocknete unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen,

gummiähnlichen Masse ein und hinterliess 68,476 p. C. Zucker von dem Geruch des durch Erhitzen von Zucker und Butter erhaltenen Confects.

In dem Honig konnte mit starker Vergrösserung kein Krystall entdeckt werden, nur hier und da Bruchstücke organischen Gewebes, welche sich im polarisirten Licht aus dem dunkeln Gesichtsfeld hell heraushoben.

Mit Jodtinctur versetzt trat keine Veränderung des Honigs ein, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt schwärzt er sich, aus alkalischer Kupferoxydlösung reducirt er Kupferoxydul, mit Chlorbaryum, Kaliumeisencyanür und schwefelsaurem Kupferoxyd gab seine wässrige Lösung keinen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weisslichen, der beim Erwärmen dunkelbraun wurde.

Beim Verbrennen hinterliess der Honig einen kaum bemerkbaren Rückstand. Zur Analyse mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali diente eine Substanz, die zwei Wochen im Vacuo gestanden hatte. Das Resultat stimmte ziemlich mit der Zusammensetzung des Stärkezuckers überein, wie aus dem Folgenden sich ergiebt:

	Gefunden.	Atome.	Berechn.	1.	2.	3.	4.
C	37,525	12	36,363	37,29	36,7	36,71	36,36
H	6,841	14	7,071	6,84	7,3	6,78	63,64
O	55,634	14	56,566	55,87	56,0	56,51	

1. ist die Zusammensetzung von Stärkezucker nach Saussure; 2. die von diabetischem Zucker nach Peligot; 3. die von Traubenzucker nach Saussure; 4. die von Zucker aus Honig nach Prout.

Demnach ist der in den mexicanischen Ameisen enthaltene Zucker der sogenannte Fruchtzucker, in demselben Zustande der Hydratation wie der Traubenzucker, aber ohne Krystallisation. Wegen Mangels an Material konnte die Verschiedenheit in dem Polarisationsvermögen, die jene beiden Zuckerarten zeigen, nicht festgestellt werden.

Da der Honig der Bienen ein Gemisch aus jenen Zuckerarten ist und diese Thiere den Rohrzucker der Blumennectarien umwandeln, da die Reaction des Zuckers der Ameisen auf

Schwefelsäure die Anwesenheit einer Spur von Rohrzucker andeutet, welche durch den höhern Kohlenstoffgehalt in der Analyse bestätigt wird, so ist es wahrscheinlich, dass die Ameisen ihren Honig aus derselben Quelle entlehnen wie die Bienen.

Die saure Reaction des Honigs der Ameisen schien nach einem unvollkommenen Versuch von Ameisensäure herzurühren.

LXXVI.

Chemische Untersuchung der Nahrung der Bienenkönigin.

Von

Ch. Wetherill.

(Chem. Gaz. No. 249, 1853, p. 91.)

Ich erhielt durch Herrn Dr. Leidy von Herrn Langstroth eine Probe von der Nahrung der Bienenkönigin. Es war eine längliche Masse mit zwei verschieden gefärbten Schichten, deren innere hornähnlich und durchsichtig, die äussere weisslich und undurchsichtig war, selbst unter starker Vergrösserung amorph, leichter als Wasser, von Wachs-Consistenz, aber klebrig und elastisch. Sie enthält Wachs und zwar in der äussern Schicht reichlicher als in der innern. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt ein Theil der Substanz aus und verbreitet den Wachsgeruch, während der Rückstand nicht schmilzt, sondern mit dem Gruch nach verbranntem Leder verkohlt und eine schwer verbrennliche poröse Kohle hinterlässt. In warmem Wasser erweicht die Substanz und löst sich zum Theil, die Lösung giebt beim Kochen einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen nicht schmilzt und sich weder in Alkohol noch Aether löst. Die ursprüngliche Substanz löst sich ebenfalls nicht in Alhohol und Aether, in letzterem aber bildet sich eine weisse Decke auf der Oberfläche. In warmer Salzsäure wird sie leicht angegriffen, jedoch nicht völlig gelöst. Nach der Probe Lassaigne's ge-

prüft enthält sie eine beträchtliche Menge Stickstoff. Aber eine genaue Analyse damit anzustellen reicht das Material nicht aus.

Zufolge der Reactionen scheint der Körper ausser Wachs Albumin und Proteinverbindungen zu enthalten. Er bildet sicherlich ein an Albuminverbindungen, die sich bei der Analyse wahrscheinlich dem Weizenkleber ähnlich ausweisen würden, reiches Brod für die Ernährung der plastischen Organe des Körpers. Die Untersuchung dieser Substanz war von Interesse in Bezug zu der mexicanischen Honig-Ameise. Letztere enthält keinen Stickstoff und könnte demnach die Ernährung der jungen Insekten allein nicht unterhalten, welche jung wie die Bienen von Blüthenstaub ernährt werden. Vielleicht ist die Anhäufung von Honig in der Ameise eine Krankheit wie diabetes, obwohl eine so weit verbreitete Krankheit sehr unwahrscheinlich ist.

Da Wachs grosse Aehnlichkeit mit dem Fette hat, so kann es sich auf analoge Weise aus dem Honig bilden, wie sich nach Liebig's Annahme Fett aus Stärke bilden soll. Drei Atome Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) würden unter Abgabe von 2 Atomen Kohlensäure, 2 Wasser und 28 At. Sauerstoff 1 Atom Wachs ($C_{34}H_{34}O_2$) erzeugen. Dass Wachs aus Honig sich bilde, hat Gundlach gezeigt, aber dass die Luft des Bienenstocks während der Wachsbildung einen Ueberschuss von Sauerstoff enthalte, ist meines Wissens noch nicht dargethan.

Gundlach (Naturgesch. d. Bienen) behauptet, dass Honig allein ohne stickstoffhaltige Körper zur Erhaltung der Bienen ausreicht, denn im April sterben die Bienen oft aus Mangel an Honig, während sie Blüthenstaub auf dem Felde genug finden können. Aber dies beweist vielleicht nur, dass sie *mehr* Honig bedürfen wegen der reichen und unfreiwilligen Bildung des Wachses. Denn wenn (nach Gundlach) Bienen ohne eine Königin eingesperrt und gefüttert werden, so bauen sie keine Honigwaben, obwohl die Wachslamellen fortfahren, aus ihrem Körper ausgesondert zu werden. Wenn daher eine solche Analogie zwischen den Bienen und den Wirbelthieren vorhanden ist, dass stickstoffhaltige Verbindungen eben so zur Bildung der plastischen Organe, wie die stickstofffreien zur Respiration erforderlich sind (und es scheint dies wahrscheinlich, weil die Bienenkönigin, deren Arbeitsprodukt mehr Stickstoff erfordert, von sehr stickstoff-

reichem Futter lebt), so erscheint es eben so unglaublich, dass Bienen blos von Honig, wie dass Menschen blos von Stärkemehl sollten leben können.

LXXVII.
Ueber das Laurin.

Von

W. Delffs.

Nachdem diese krystallisirbare Substanz der Lorbeeren schon im Jahre 1824 von Bonastre*) entdeckt und beschrieben worden ist, scheint dieselbe nicht wieder Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen zu sein. Zwar hat später Marssen**) auf Liebig's Veranlassung diesem Körper seine Aufmerksamkeit zugewandt, allein es ist ihm „bei oft wiederholten Extractionen der Lorbeeren mit Alkohol, nicht gelungen, Bonastre's Laurin darzustellen," und er stellt daher die Vermuthung auf: „dass dieser Körper vielleicht ein Stearopten gewesen sei, das sich durch Oxydation des ätherischen Oels in alten Lorbeeren gebildet habe und daher nicht immer aus Lorbeeren erhalten werden könne."

Bei den innigen Beziehungen, welche zwischen manchen ätherischen Oelen und Harzen stattfinden, hat diese Ansicht so viel Wahrscheinliches für sich, dass ich bei meinen ersten Versuchen, das Laurin darzustellen, um des Erfolgs sicherer zu sein, alte Lorbeeren anwandte. Später habe ich mich indessen überzeugt, dass dieser Stoff ebenfalls in den frischen Früchten enthalten ist; auch habe ich nicht bemerkt, dass die Ausbeute in dem einen oder dem andern Fall grösser ausgefallen wäre.

Da ich stets die Darstellung des Laurostearins mit der des Laurins verband, so wandte ich immer die von der Hülle be-

---

*) *Journ. de Pharm.* X, 30. — Buchner's Repert. XVII, 1?? (Auszug.)

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 329.

freiten Cotyledonen an, indem der in der ersteren enthaltene Farbstoff die Reinigung des Fettes sehr erschwert. Ich muss es daher dahingestellt sein lassen, ob das Laurin auch in der Hülle der Saamen enthalten ist. Das von mir befolgte Verfahren, welches mir nie fehlgeschlagen ist, obgleich ich nur 8 bis 16 Unzen Lorbeeren zu gleicher Zeit in Arbeit nahm, besteht in Folgendem.

Die entschälten und zerstossenen Lorbeeren werden zwei bis drei Mal mit Alkohol von 85 — 90 p. C. ausgekocht und siedend heiss durch einen Doppeltrichter, dessen Zwischenraum mit heissem Wasser ausgefüllt ist, filtrirt, weil das Laurostearin sich schon während des Erkaltens des Weingeistes abzuscheiden anfängt. Das Filtrat wird in einem bedeckten Gefäss der Ruhe überlassen, um die möglichst vollständige Abscheidung des Laurostearins abzuwarten, wozu in der kälteren Jahreszeit zwei Mal vier und zwanzig Stunden ausreichend sind. Nachdem das Laurostearin abfiltrirt worden ist, lässt man die weingeistige Flüssigkeit in einer offenen Schale an freier Luft verdunsten. Man beobachtet alsdann sehr bald, namentlich an dem Rand der Schale, eine Ablagerung von langen prismatischen Krystallen, welche mit Oeltropfen untermischt sind. Da das anhängende Oel mit der Zeit eine dicke, terpentinartige Beschaffenheit annimmt, und alsdann schwieriger zu entfernen ist, so müssen die Krystalle von Zeit zu Zeit herausgenommen, sogleich in einer möglichst dünnen Schicht zwischen Fliesspapier ausgepresst und nicht eher von dem Papier abgenommen werden, bis der grösste Theil des anhängenden Oeles vom Papier aufgesogen worden ist. Verwendet man auf diesen Theil der Operation die gehörige Sorgfalt, so erhält man gewöhnlich schon nach zweimaligem Umkrystallisiren blendend weisses Laurin.

Aus der Beschreibung, welche Bonastre vom Laurin mittheilt, scheint hervorzugehen, dass derselbe diesen Stoff nur im unreinen Zustand in Händen gehabt hat, denn er sagt: „die Laurin-Krystalle besitzen einen bedeutend bitteren und scharfen Geschmack und riechen wie Lorbeeren; es hält sehr schwer, sie ganz vom Geruch zu befreien, denn sie halten einen Antheil scharfen wirksamen Oels sehr fest.“ Ich habe dagegen gefunden, dass das reine Laurin weder Geruch noch Geschmack besitzt, und dass es beim Kochen mit Wasser diesem keinen Geschmack

ertheilt, weil es ganz unauflöslich darin ist, obgleich Bonastre das Gegentheil behauptet. Auch ist Bonastre im Irrthum, wenn er dem kalten Alkohol nur eine geringe Einwirkung auf das Laurin zuschreibt; das Laurin löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, obgleich die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt.

Die Krystallform des Laurins scheint zum zwei- und zweigliedrigen System zu gehören und aus geraden rhombischen Prismen mit den Flächen eines auf die scharfen Kanten aufgesetzten Doma's zu bestehen. Die mir zu Gebote stehenden Krystalle waren indessen zu unvollkommen ausgebildet, um eine sichere Bestimmung zuzulassen. Lässt man die heisse weingeistige Lösung rasch erkalten, so erhält man prismatische Krystalle, deren genauere Form gar nicht zu bestimmen ist, und deren Flächen fast gar keinen Glanz zeigen. Ueberlässt man dagegen eine kalt gesättigte Lösung in einem hohen Gefäss mit enger Oeffnung der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich Krystalle mit zwar unebenen, aber stark glänzenden Flächen.

Unter den nachfolgenden Analysen, zu welchen Laurin von verschiedenen Bereitungen diente, wurde die erste mit Kupferoxyd, die übrigen mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

I. 0,423 Substanz gaben 1,186 Kohlensäure und 0,328 Wasser.

II. 0,491 Substanz gaben 1,387 Kohlensäure und 0,388 Wasser.

III. 0,4515 Substanz gaben 0,364 Wasser; die Kohlensäure ging verloren.

IV. 0,287 Substanz gaben 0,811 Kohlensäure und 0,238 Wasser.

Hiernach enthält das Laurin in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	76,46	77,05	—	77,06
Wasserstoff	8,62	8,78	8,96	9,21
Sauerstoff	14,92	14,17	—	13,73
	100	100		100

Diese Zahlen führen zu der empirischen Formel $C_{22}H_{15}O_3$, welcher zufolge in 100 Theilen enthalten sein müssten:

Kohlenstoff	77,20
Wasserstoff	8,77
Sauerstoff	14,03
	100

Nach dieser Formel würde sich das Mischungsgewicht des aurins auf 171 belaufen müssen. Zur Controle dieses Mischungs- wichts habe ich versucht, das Laurin mit einigen Metalloxyden ı verbinden; leider aber ohne Erfolg. Die weingeistige Lösung es Laurins wird weder durch essigsaures Bleioxyd, noch durch ılpetersaures Silberoxyd gefällt. Ueberhaupt verhält sich das aurin sehr indifferent, und scheint zur Classe der krystallisir- aren Harze zu gehören.

Am meisten sind seine Eigenschaften denen des von Lenoir eschriebenen *Lactucon's* *) analog, und es hat den Anschein, ls ob beide Verbindungen zu einer homologen Reihe gehören. ubtrahirt man nämlich die oben aufgestellte Formel des Lau- ns von der Formel $C_{40}H_{32}O_3$, welche Lenoir, ebenfalls ohne ürgschaft für das Mischungsgewicht, aus seinen Analysen des actucon's ableitet, so bleibt als Rest $C_{18}H_{17}$, während nach dem esetz, dass homologe Verbindungen sich um nC_2H_2 von ein- nder unterscheiden, dieser Rest $C_{18}H_{18}$ hätte betragen müssen. an weiss, dass es bei organischen Verbindungen von so hohem ischungsgewicht, wie solches der Formel $C_{40}H_{32}O_3$ entspricht, ehr schwer hält, durch die Elementaranalyse über das *plus* oder *inus* von *einem* Aequivalent Wasserstoff zu entscheiden. Es ürfte daher einstweilen, bis es gelungen ist, die Aequivalente er genannten Verbindungen auf eine sichere Weise festzustellen, n zweckmässigsten sein, für das Lactucon den Ausdruck $C_{40}H_{33}O_3$ uzulassen, um dadurch die Familienähnlichkeit beider Körper it einem Gesetz in Beziehung zu bringen, dessen Bedeutung ır die organische Chemie von Tage zu Tage mehr in die Augen ringt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 83.

LXXVIII.

Ueber die Entstehung des Alloxan's.

Von

W. Delffs.

Bei dem Studium der Zersetzungsprodukte organischer Verbindungen pflegt man sich häufig darauf zu beschränken, die Qualtität dieser Produkte festzustellen, und dann, ohne Berücksichtigung der relativen Quantitäten, eine stöchiometrische Gleichung aufzustellen, welche die Bildung der aufgefundenen Produkte erklärt. Bei vielen, wenn nicht den meisten Zersetzungsprocessen wird dies, mit dem exacten Charakter der Chemie in Widerspruch stehende Verfahren allerdings dadurch entschuldigt, dass der Hauptprocess viel zu sehr von secundären Zersetzungen gestört wird, als dass die quantitative Bestimmung der Hauptprodukte bei der Aufstellung der Gleichung in Betracht gezogen werden könnte. Manche Processe dagegen verlaufen auf eine so einfache Weise, dass dieser Entschuldigungsgrund wegfällt, und in diesen Fällen gewährt eine wenn auch nur angenäherte Quantitäts-Bestimmung der Hauptprodukte nicht allein Bürgschaft für die Richtigkeit der aufgestellten Gleichung, sondern auch Anhaltspunkte für die Wahl der zweckmässigsten Verhältnisse, in welchen man die betreffenden Substanzen auf einander einwirken lassen muss, um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten.

Von den Untersuchungen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, will ich hier zunächst meine Beobachtungen über die Bildung des Alloxans mittheilen.

Die Wechselwirkung zwischen Harnsäure und concentrirter Salpetersäure, deren Hauptprodukt das Alloxan ist, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

3 Aeq. Harnsäure = $3N_2C_5H_2O_3$		$3NC_4H_2O_5$	= 3	Aeq. Alloxan
4 „ Salpeters. = $4NO_5$	=	$3(NH_4O+NO_5)$	= 3	„ salpetersaur. Ammoniak
12 „ Wasser = $12HO$		$3CO_2$	= 3	„ Kohlensäure
		NO_2	= 1	„ Stickoxydgas
$N_{10}H_{15}H_{18}O_{41}$		$N_{10}C_{15}H_{18}O_{41}$		

Wollte man sich bei der Bereitung des Alloxans streng an diese Gleichung halten, so müsste man auf 252 Theile Harnsäure 324 Th. Salpetersäure von 1,452 spec. Gewicht (welches einem Gehalt von 66½ p. C. wasserfreier Säure oder der Formel $NO_5 + 3HO$ entspricht), oder in runder Zahl auf 10 Theile der ersteren 13 Theile der letzteren anwenden, und die Ausbeute an wasserfreiem Alloxan müsste 95 p. C. vom Gewicht der angewandten Harnsäure betragen. Anstatt der Salpetersäure von obiger Stärke habe ich eine etwas verdünntere von 1,420 spec. Gewicht, oder einem Gehalt an 60 p. C. wasserfreier Säure in Anwendung gebracht. Diese Säure entspricht der Formel $NO_5 + 4HO$; es hätten mithin auf 252 Th. Harnsäure 360 Theile Salpetersäure, oder auf 10 Th. der ersteren nahe zu 15 Th. der letzteren genommen werden müssen. Da aber ein Theil der Salpetersäure während der ziemlich langen Dauer des Versuchs verdunstet, und ein anderer Theil sich immer bei Processen der in Rede stehenden Art der Einwirkung entzieht, so steigerte ich die Menge der Salpetersäure auf das doppelte Gewicht der Harnsäure, während Liebig*) das vierfache Gewicht vorschreibt. Unter diesen Verhältnissen erhielt ich ein Mal 83, und ein anderes Mal 85 p. C. wasserfreies Alloxan, bezogen auf das Gewicht der zersetzten Harnsäure. Gregory**) glaubt ein sehr günstiges Resultat erzielt zu haben, wenn er nach seinem Verfahren 55 — 60 p. C. Ausbeute erhielt.

Liebig und Wöhler machen in ihrer bekannten Abhandlung mit Recht darauf aufmerksam, dass man bei der Bereitung des Alloxans die Erhitzung des Gemenges möglichst vermeiden müsse. Zu diesem Ende bringe ich die Salpetersäure in einen geräumigen Platintiegel, und stelle diesen in eine Schale mit kaltem Wasser. Trägt man alsdann die Harnsäure in kleinen Antheilen von Zeit zu Zeit ein, so geht der ganze Process so ruhig von Statten, dass man denselben ohne die geringste Unbequemlichkeit im Studirzimmer ausführen kann.

*) Organ. Chemie. S. 656.

**) Phil. Mag. XXIV, 185.

LXXIX.

Ueber die Menge der Kohlensäure in den höhern Schichten der Atmosphäre.

Von

Adolph Schlagintweit.

(Auszug aus Pogg. Ann. LXXXVII, 293.)

Zu diesen Versuchen bediente sich der Verfasser dreier mit Kalihydrat gefüllter Röhren, welche an dem einen Ende mit zwei Chlorcalciumröhren und durch diese mit der Atmosphäre in Verbindung standen, am andern Ende durch eine Chlorcalciumröhre mit dem Aspirator zusammenhingen. Statt der ersteren Chlorcalciumröhren wurden auch mit schwefelsäuregetränktem Bimstein gefüllte Röhren angewendet, dann war aber zwischen diese und die Kaliröhren ein mit Baumwolle und Asbest gefülltes Glasrohr eingeschaltet. Das Gewicht der U förmig gebogenen Glasröhren betrug zwischen 35 und 47 Grm., man hatte sich überzeugt, dass das Chlorcalcium keine Kohlensäure absorbirte. Der Aspirator aus starkem Eisenblech fasste 7930 CC.

Wenn die Kaliröhren nach dem Versuche eine kurze Strecke bis zum Ort des Wägens transportirt werden mussten, so blieben die Chlorcalciumröhren mit ihnen verbunden, mussten sie aber weit fortgeschafft werden, so wurden sie mit Papierpfropfen und Cautschouk-Röhren dicht verschlossen und in Papier gewickelt in Kasten verpackt; ein viertes eben so verschlossenes und verpacktes, aber nicht zum Versuch gebrauchtes Kalirohr diente als Controle, dass der Verschluss der andern sicher gewesen war.

Mit dieser Vorrichtung machte der Verf. zuerst einige Bestimmungen im Laboratorium des Herrn Prof. H. Rose in Berlin und demnächst in den Alpen. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle verzeichnet, die der Berechnung zu Grunde liegenden Zahlen sind für das spec. Gewicht der Kohlensäure 1,5291, Ausdehnungscoëfficient derselben für 1° C. = 0,003719, Gewicht von 1000 CC. Kohlensäure bei 0° C. und 760 Mm. Bar. = 1,9774 Grm. (nach Regnault's Bestimmungen).

Ort und Zeit der Beobachtung.	Höhe in Par. Fuss.	Volum der untersuchten Luft in CC.	Barom. in Millim.	Mittlere Temperatur in °C.	Relative Feuchtigkeit.	Gewicht der Kaliröhren in Grammen.			Kohlens. in 1000 Vol. Luft.	Bemerkungen.
						Vor dem Versuch.	Nach dem Versuch.	Zunahme.		
Berlin vom 19 — 21. Juni. Die Luft wurde durch eine Röhre in 2 F. Abstand v. Hause und 9 F. über dem Pflaster in den Apparat geleitet. Gegenüber keine Häuser, nur die Spree.	100	23850	760,6	13	71	28,4375	28,455	0,0175	4,22	Westwind. Halb heiter.
					83	18,412	18,413	0,001		
					(57)	19,930	19,9305	0,0005		
								0,019		
		23850	761,3	14	77	28,455	28,470	0,015	3,90	Schwacher W.-Wind. Heiter.
					72	18,413	18,414	0,001		
					(40)	19,9305	19,932	0,0015		
						41,672	—	0,0175		
		11925	761,8	18,9	40	28,470	28,476	0,006	4,53	Wie vorher.
						41,672	41,676	0,004		
						18,414	18,414	0,010		
St. Jean de Gressonay im Lysthal (Piemont), südlich vom Dorf, in der Nähe eines frei stehenden Hauses, den 18. Septbr., 2 — 6½ Uhr Abends.	4218	18400	645	6,0	94	29,0285	29,041	0,0125	4,97	Schwacher S.O. Wolken bis an d. Baumgrenze. Leichter Regen während des Versuchs.
						12,3845	12,3865	0,0020		
						14,941	14,9415	0,0005		
								0,015		
Zermatt, Visphthal, freie Erhöhung unterhalb des Dorfes, 4 bis 5 F. über dem Boden, 19. Aug., 2½—7½ Abds.	5086	15860	631	11,0	69	21,972	21,983	0,011	4,80	O.N.O. Heiter. Boden ziemlich feucht.
						19,223	19,224	0,001		
						13,995	13,995	0,012		

Ort und Zeit der Beobachtung.	Höhe in Par. Fuss.	Volum der untersuchten Luft in CC.	Barom. in Millim.	Mittlere Temperatur in °C.	Relative Feuchtigkeit.	Gewicht der Kaliröhren in Grammen.			Kohlens. in 1000 Vol. Luft.	Bemerkungen.
						Vor dem Versuch.	Nach dem Versuch.	Zunahme.		
Bödemié im Lysthal, auf einem kleinen berasten Hügel, 180 Schritte vom Hause, 17. Septbr., 2—5½ Abds.	5925	12930	605	5,0	97	29,02 12,383 14,941	29,028 12,3845 14,941	0,008 0,0015 0,0095	4,75	S.O. Wolken umhüllten d. Beobachtungsort. 3—5 U. leichter Regen.
Vincenthütte, südl. Abdachung des Mt. Rosa. Auf einem Felsenvorsprung, 44 Schritte unterhalb der Hütte, 4. Sept. 1—5 Uhr Ab.	9734	20000	519,7	5,0	77	21,991 14,895 13,7205	22,009 14,897 13,7205	0,018 0,002 0,020	7,53	N.O. Ziemlich heiter. Boden sehr feucht. Morg. beschneit
5. Sept. 11 Uhr Vormitt. bis 3 Uhr Nachmittags.	—	15500	523,0	7,0	81	14,897 13,971 13,7205	14,9115 13,9715 13,7205	0,0145 0,0005 0,015	7,30	S.W. Halb heiter v. 12 U. an oft in Wolken gehüllt.
5. Septbr. 3½ Uhr bis 7½ Uhr Abends.	—	20950	523,0	3,7	100	14,9115 13,9715 13,7205	14,9225 13,9770 13,7207	0,0110 0,0055 0,0002 0,0167	5,94	Zieml. starker Ost. Beständig in Wolken. Boden sehr feucht.

Ort und Zeit der Beobachtung.	Höhe in Par. Fuss.	Volum der untersuchten Luft in CC.	Barom. in Millim.	Mittlere Temperatur in ° C.	Relative Feuchtigkeit.	Gewicht der Kaliröhren in Grammen. Vor dem Versuch.	Nach dem Versuch.	Zunahme.	Kohlens. in 1000 Vol. Luft.	Bemerkungen.
Vincenthütte, 6. Sept. 8 — 12 U. Morg.	9734	15800	524,2	2,8	95	13,977	13,986	0,009	8,81	Schwacher N.O. Trübe, nebelig, v. 10½ U. feiner Regenm Schnee untermischt.
						13,7207	13,7275	0,0068		
						14,923	14,926	0,003		
								0,0188		
8. Sept. 10 U. Morgens bis 6 U. Abds.	—	31300	523,3	2,5	98	13,311	13,3435	0,0325	8,29	N.O. Halb heiter Zwischen 1 — 4 Uhr Nebel.
						13,986	13,988	0,002		
						14,926	14,9265	0,0005		
								0,0350		
10. Sept. 1½ — 6 U. Abds.	—	27300	527,2	2,7	73	13,344	13,357	0,013	6,34	N.O. Dichte Wolken. Boden sehr feucht.
						13,9885	13,9955	0,007		
						28,9635	28,967	0,0035		
								0,0235		
14. Sept. 12 — 6 U. Abds.	—	27300	526,9	3,9	95	28,976	28,9955	0,0195	6,64	S.O. Haufen Wolken umhüllten den Beobachtungsort von 1 Uhr an.
						12,374	12,379	0,005		
						14,941	14,941			
								0,0245		
15. Sept. 8 — 12 U. Morg.	—	20100	527,1	2,3	90	28,9955	29,0175	0,022	9,51	Schwacher N. Sehr heiter. Boden trocken.
						12,379	12,383	0,004		
						14,941	14,941			
								0,026		

Ort und Zeit der Beobachtung.	Höhe in Par. Fuss.	Volum der untersuchten Luft in CC.	Barom. in Millim.	Mittlere Temperatur in °C.	Relative Feuchtigkeit.	Gewicht der Kaliröhren in Grammen. Vor dem Versuch.	Nach dem Versuch.	Zunahme.	Kohlens. in 1000 Vol. Luft.	Bemerkungen.
St. Theodul-Pass (Matterjoch), auf dem schneefreien Platz bei d. Befestigungen, 5–6 F. über dem Boden, 28. Aug. 12 bis 4 Uhr Nachm.	10322	20000	507,5	2,1	78	19,225 13,279 19,450	19,239 13,2885 19,4505	0,014 0,0095 0,0005 0,024	9,16	Heftiger S. W. der Pass von Nebel frei.
Vincentpyramide, südwestl. Spitze des Mt. Rosa-Kamms, 12. Septbr. 11½ — 1 U. Mittags.	13003	8800	459,8	5,0	83	28,967 13,996 13,358	28,976 13,997 13,358	0,009 0,001 0,010	9,32	Starker O.N.O. Sehr heiter. 2¾ F. über fest gefrornem Schnee stand des Apparats Einström.-Oeffnung.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich eine Vermehrung des Kohlensäuregehalts der höhern Luftschichten, die für eine Höhe zwischen 9700 und 13000 Par. Fuss im Mittel 7,9 Vol. auf 10000 Vol. Luft beträgt. Die Maxima (9—9,5 Vol.) traten im Allgemeinen bei heiterem Wetter ein, die Minima dann, wenn der Beobachtungsort von dichten Wolken umhüllt war. Der Verf. meint, dass diese Erscheinung hauptsächlich von der Mischung der Luftschichten aus der lombardischen Ebene, die ärmer an Kohlensäure sei, bedingt werde, ohne den Einfluss des feuchten Bodens in Bezug auf Absorption leugnen zu wollen. Der Grund für den geringern Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in niederen Schichten sucht er in der Zersetzung der Kohlensäure durch die Vegetation.

LXXX.

Notizen.

1) *Analyse von Metalllegirungen.*

C. Brunner beschreibt in den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern a. d. Jahre 1851 einige neue Methoden zur Bestimmung des Kupfers, Zinns und Nickels.

Kupfer. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff von Eisen etc. getrennt, der Niederschlag wird, nachdem er sich gut abgesetzt hat, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser gewaschen, dann im Trichter selbst getrocknet und vom Filter so weit möglich abgenommen. Das Filter wird in einer Glasröhre im Luftstrom verbrannt, dann das Schwefelkupfer dem Inhalt der Röhre zugefügt und endlich ein Strom von getrocknetem Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet, welche man bis zum leichten Glühen fortschreitend erhitzt; so lange als aus der Röhre noch Schwefeldampf hervordringt. Das Schwefelkupfer wird dabei zu Cu_2S reducirt und letzteres gewogen. Am sichersten ist es, vor dem Wägen das Halbschwefelkupfer in einer Achatreibschale zu zerreiben und nochmals im Wasserstoffstrome zu erhitzen.

Zinn. Bei der Analyse von Zinnlegirungen mittelst Salpetersäure bleibt leicht eine kleine Menge der durch Salpetersäure ausziehbaren Oxyde bei dem Zinnoxyde zurück. Brunner's Verfahren ist folgendes. Man löst die Probe in gröberen Stücken in Salpetersalzsäure (1 Salpetersäure, 4 Salzsäure, 5 Wasser) bei gelinder Wärme. 1 Grm. Metall erfordert etwa 20 Grm. der Mischung. Ist die Auflösung erfolgt, so wird die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Hierauf wirft man so lange Krystalle von kohlensaurem Natron hinein, bis ein ordentlicher Niederschlag entstanden und bringt die Flüssigkeit zum Kochen. Enthält die Legirung Kupfer, so ist die Farbe des Niederschlags anfangs blaugrün, geht aber bei gehörigem Natronzusatz und beim Erhitzen ins Braune über. Es muss kohlensaures Natron vorsichtig zugesetzt werden bis der Niederschlag braun oder schwarz ist.

Nachdem die Flüssigkeit mit dem Niederschlage 10 — 15 Minuten gekocht worden, lässt man sie etwas abkühlen und setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist und der Niederschlag nach mehrstündiger Digestion eine rein weisse Farbe angenommen hat. Das so erhaltene Zinnoxyd ist stets frei von Kupfer, kann aber etwas Eisen enthalten.

Nickel. Das Verfahren des Verfassers zur Abscheidung des Nickels von Eisen und Zink, z. B. aus Argentan, ist Folgendes. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, durch welchen das Kupfer abgeschieden worden, wird das Eisen durch Erhitzen mit etwas rauchender Salpetersäure oxydirt und ein Ueberschuss von Aetzammoniak zugesetzt, in welchem das Nickel und Zink gelöst bleiben. Die Trennung derselben gründet sich darauf, dass das auf trocknem Wege bereitete Schwefelnickel von verdünnter Salzsäure selbst kochend nicht angegriffen, das auf gleiche Weise bereitete Schwefelzink aber leicht aufgelöst wird.

Man fällt Nickel und Zink durch kohlensaures Natron im Sieden und glüht den oberflächlich gewaschenen Niederschlag leicht aus. Die Oxyde mengt man in einer glatten Reibschale mit ihrem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht Schwefel und $\frac{3}{4}$ ihres Gewichts kohlensaurem Natron, bringt das Gemenge in eine Glasretorte und erhitzt es im Kohlenfeuer oder über der Lampe so weit als es das Glas aushält $\frac{1}{2}$ Stunde lang, wobei der überschüssige

Schwefel abdestillirt. Der Rückstand wird mit einer Mischung aus 1 Salzsäure mit 10 Wasser wiederholt ausgekocht und der Rückstand abfiltrirt so lange als die Flüssigkeit noch mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag giebt. Das Schwefelnickel wird in Salpeter-Salzsäure gelöst und daraus durch Kali als Nickeloxyd gefällt. Hat man das Eisen nicht vorher vom Zink getrennt, so kann es auch leicht bei der Bestimmung des Zinks von diesem getrennt werden.

---

2) *Analyse des Euklas.*

Nach Mallet (Phil. Magaz. Vol. V, p. 127, Febr. 1853) enthält der Euklas in 100 Theilen:

$\dddot{Si}$	44,18
$\dddot{\bar{Al}}$	31,87
$\dddot{\bar{Be}}$	21,43
$\dddot{\bar{Fe}}$	1,31
$\ddot{Sn}$	0,35

Diese Zahlen stimmen mit denen von Berzelius's Untersuchung nahe überein und geben also die Formel $\dddot{\bar{Be}}_2\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$ oder wenn man Beryllerde und Thonerde als isomorph betrachtet

$$4\left.\begin{matrix}\dddot{\bar{Be}}\\ \dddot{\bar{Al}}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}_3.$$

Die zur Analyse verwandten Krystalle waren völlig klar und durchsichtig, schwach berggrün und von 3,036 spec. Gew.

---

3) *Vorkommen von Gold in Pennsylvanien.*

Wetherill (Phil. Magaz. Vol. V, pag. 150, Febr. 1853) hat eine Erde untersucht, welche bei der Anlegung eines Brunnens auf dem Grundstück des Herrn Yoder im Stadtgebiet Franconia (Grfsch. Montgomery) ausgegraben wurde. Sie bestand aus Sand und Kies, welcher an einigen Stellen Bruchstücken von Schieferthon und andern Felsarten einschloss. Durch die Lupe liess sich ein ziemlich dickes Goldflitter dem Kies anhän-

gend entdecken und eine kleine abgerundete Masse regulinischen Zinns. Beim weitern Zertrümmern und Waschen des Gesteins erhielt man ferner sehr feine Goldflittern, gemischt mit Schwefelkies und Magneteisenstein und mehre Flittern metallischen Zinnes. 1½ Pfund der gewaschenen Erde wurden mit dem doppelten Gewicht Bleiglätte und etwas Kohlenpulver geschmolzen, der Bleiregulus mit dem schon gefundenen Gold vermischt und cupellirt und das daraus erhaltene Silber mit Salpetersäure behandelt. Dabei erhielt man 0,006 Grm., also 0,4 p. C. Gold.

---

4) *Berichtigung zur Analyse der Krankenheiler Mineralquellen.*

In Folge eines Versehens sind bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs Cubikcentimeter statt halben CC. in Rechnung gekommen. Statt der Zahl 1317 auf Seite 158 Pos. 2 und auf Seite 169 Pos. 2 (dies. Journ. Bd. LVII) ist nämlich zu setzen 658,5.

Somit verdoppelt sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff in beiden Quellen und der der Bernhardsquelle beträgt in 1000 Theilen 0,003524 oder im Pfund 0,027064 Gran, im Liter 2,364 CC. oder im Pfund 0,0756 Kubikzoll.

Der Gehalt an Schwefelwasserstoff in der Johann-Georgen-Quelle aber beträgt in 1000 Th. 0,0024 oder im Pfund 0,018432 Gran, im Liter 1,610 CC. oder im Pfund 0,0514 Kubikzoll.

Prof. Dr. R. Fresenius.

LXXXI.

Ueber Rapsöl und zwei daraus dargestellte neue Fettsäuren.

Von

Dr. *F. Websky.*

(Bericht aus dem Laboratorium des Dr. F. L. Sonnenschein zu Berlin.)

Obgleich in dem Lehrbuche der Chemie von Berzelius ngegeben wird, dass im Rüböl Margarin und Olein enthalten ei, so giebt es doch nur eine Original-Abhandlung von Braonnot über das Rapsöl*), in welcher blos der Erstarrungspunkt esselben angegeben ist und gezeigt wird, dass man durch mehraliges starkes Pressen des erstarrten Oeles ein weisses festes 'ett ausscheiden kann. Wahrscheinlich ist die oben genannte ehauptung eine traditionelle und schreibt sich aus der Zeit er, wo Chevreul fand, dass viele Fette aus jenen beiden örpern beständen, denn es ist, wie die folgenden Untersuchungen eigen werden, im Oel von Brassica Napus sicher keine Margainsäure und wahrscheinlich auch keine Oelsäure oder nur ehr wenig.

Untersucht man die einzelnen Theile eines Samenkorns von Brassica Napus mikroskopisch, so findet man, dass es ausser dem Embryo noch drei Hüllen enthält. Die Kotylen des Embryo's sind so zusammengefaltet, dass die beiden Blattflügel der einen auf einander liegen, die Blattflügel der andern wieder auf diesen, die Blattnerven aber über einander, und dass die Radi-

*) Annales de chim. XCIII.

cula die Ränder der 4 Blattflügel bedeckt. Bei der weitern Ausbildung der Pflanze wächst die Radicula nach unten und die Kotylen entfalten sich so, dass die beiden Blattflächen, welche sich im zusammengefalteten Zustande berühren, die obern Blattflächen, die äusserste und die innerste der zusammengefalteten Kotylen die untern Blattflächen bilden. Die Zellen der Kotylen sind ziemlich rund und unregelmässig an einander geordnet, die der Radicula aber in Reihen nach der Richtung der zukünftigen Ausdehnung des Stengels. Die Nerven und Gefässe sind schon im Samen durch schmale langgedehnte Zellen angedeutet. Um den ganzen Embryo herum liegt eine Haut von der Dicke einer Zellenschicht, die unter der Radicula eine Falte bildet, so dass diese rundum von der Haut umschlossen wird, bis auf die Stelle, wo sie mit den Kotylen zusammenhängt. Die Zellen dieser Schicht sind den Zellen des Embryo's ziemlich ähnlich. Die Zellen des Embryo's und des Häutchens sind mit einer krümlichen Masse erfüllt, die aus Oel und Proteinverbindungen besteht, aber keine Spur Amylon enthält. Die Proteinkörnchen kann man erst dann vom Oele unterscheiden, wenn sie durch Jod braun gefärbt sind. — Um das Häutchen liegt die dicke Saamenhaut, aus braungefärbten Kernzellen bestehend, deren Lumen sehr klein ist; und um diese liegt eine dünne farb- und strukturlose Haut, die wohl nur ein Absonderungsprodukt der Saamenhaut ist. Die letzten beiden enthalten kein Oel. —

Um sicher zu sein, dass ich reines Oel untersuchte, verschaffte ich mir eine grössere Quantität guten und reinen Saamens von Brassica Napus, und liess denselben mahlen und auspressen. Nachdem das Oel in einer grössern gut verschlossenen Flasche einige Wochen gestanden, hatte sich unten Schlamm abgesetzt; das darüber stehende Oel war klar, hatte einen eigenthümlichen Geruch und in den obern Schichten eine grünlich gelbe, in den untern aber eine goldgelbe Farbe. Erhitzt man das Oel bis zu 200°, so verschwindet diese gelbe Farbe und das Oel wird grün gelb, auch der eigenthümliche Geruch des Oels wird beim Erwärmen viel intensiver. — Das Oel ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, in jedem Verhältnisse in Aether. — Ungefähr bei einer Temperatur von 350° fängt das Oel an sich unter Kochen zu zersetzen; es entwickeln sich dann die Augen reizende brennbare Gase, welche sich zu einem stark riechenden,

sauer reagirenden, leichtflüssigen, gelblich grünen Oele condensiren. Lässt man das Oel 6—8 Stunden in einem engen Glase in Eis stehen, so dass es eine Temperatur von 0° annimmt, so gerinnt es zuletzt und erhält die Consistenz der Sommerbutter. Beim Erstarren steigt die Temperatur des Oels immer um einige Grade. — Fast eben so langsam, wie das Oel erstarrt, zerfliesst es auch wieder; ehe das Oel, was bei einer Temperatur von 0° erstarrt war, schmolz, hatte es eine Temperatur von 5—6° angenommen. — Schwefel und Stickstoff wurden im Oele nicht gefunden. —

Man kann das Oel mit kaustischen Alkalien und Bleioxyd verseifen, mit kohlensauren Alkalien verseift sich auch nach längerer Zeit nur eine Spur. Salzt man die Natronseife aus, so nimmt die Salzlösung die Farbe des Oels an. Wäscht man dagegen die Bleiseife im weichen Zustande mit Wasser aus, so ist das Wasser durchaus farblos. Zersetzt man dann die Bleiseife mit Salzsäure, so nimmt die Salzsäure die grüngelbe Farbe des Oels an. Es scheint also, dass der grüngelbe Farbstoff im Wasser löslich ist und mit Bleioxyd eine unlösliche Verbindung eingeht. —

Der Geruch einer glimmenden Oellampe beweist schon die Gegenwart des Glycerins im Rapsöl. Dasselbe wurde auch daraus abgeschieden, und die glycerinschwefelsaure Kalkerde nach Pelouze's Vorschrift dargestellt, um seine Gegenwart zu constatiren. —

Um die Säuren des Rapsöls zu trennen, stellte ich die Bleiseife und die Natronseife dar. Die Bleiseife wurde mit Aether behandelt, die Natronseife mit absolutem Alkohol. In beiden Fällen löste sich das Salz einer leichtflüssigen Säure, und das Salz einer schwerer flüssigen blieb ungelöst.

Da aber beide Säuren immer gefärbt, auch die Methoden sehr langwierig waren, so versuchte ich folgende Methode. Ein Pfund Oel wurde mit kaustischem Natron vollständig verseift, die Säure durch Salzsäure ausgeschieden, die Salzlösung abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Chlor reagirte. Bleibt in der Fettsäure ein wenig Salzsäure zurück, so bilden sich, wenn man die Säure später in Alkohol löst, leicht zusammengesetzte Aetherarten, die zwar in kochendem Alkohol löslich sind, aber beim Erkalten sich wieder

ölartig ausscheiden und dann schwer von der Fettsäure getrennt werden können. Ich erhielt aus einem Pfunde Oel 14 Unzen $6^1/_2$ Drachmen Oelsäure, die gelbbraun gefärbt und klar war, nach Thran roch, sauer reagirte und bei einer Temperatur von 14° erstarrte.

Sie wurde darauf in gleichen Maassen Alkohol von 0,835 spez. Gew. gelöst, indem sie bei einer Temperatur von 18° in jedem Verhältnisse löslich ist, und in Eis gesetzt. Nachdem die Masse eine Temperatur von 5° angenommen hatte, war sie ganz von Krystallen durchschossen, welche die Flüssigkeit wie ein Schwamm aufgesogen enthielten. Die Krystalle wurden abgepresst, sie waren schon fast weiss, noch 3 Mal in gleichen Maassen Alkohol von 0,835 spez. Gew. krystallisiren gelassen, und zwar zuletzt nur bei einer Temperatur von 10° und jedes Mal stark ausgepresst. Die Säure wurde dann geschmolzen, mit Wasser der noch darin enthaltene Alkohol ausgewaschen, erstarren gelassen, zwischen Filtrirpapier trocken gepresst, wieder geschmolzen und in einem heissen Trichter filtrirt, wobei Staub und die Fasern der Presstücher zurückblieben. Auf diese Weise erhielt ich 2 Unzen 6 Drachmen einer reinen Säure; und zwar ist sie offenbar die am schwersten schmelzende des Rapsöls. Dass dieselbe rein war, schliesse ich aus folgenden Gründen.

1) Durch ferneres Umkrystallisiren aus absolutem und wasserhaltigem Alkohol konnte ich den Schmelzpunkt nicht mehr verändern.

2) Als ich eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von so viel Bleizucker versetzte, dass durch das Bleioxyd nur die Hälfte der Säure gesättigt wurde, und den Schmelzpunkt der an das Bleioxyd gebundenen Säure und der vom Bleioxyd nicht gesättigten Säure bestimmte, hatten beide denselben Schmelzpunkt. —

3) Die Säure verändert in festem Zustande mehre Monate ihre Farbe und ihr Aussehen nicht. — Dieselbe ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden und ich schlage den Namen *Brassinsäure* für sie vor. —

Der Schmelz- und Erstarrungspunkt wurde in ganz dünnwandigen Thermometerröhrchen bestimmt, die in einem Becherglase voll Wasser langsam erwärmt wurden. —

Die Brassinsäure ist weiss, geschmack- und geruchlos. Beim

Erstarren bildet sie eine Masse von glasglänzender Oberfläche, in deren Inneren grosse, breite, oft ganz durchsichtige Blätter anschiessen, welche durch leere Räume von einander getrennt sind. —

Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 32—33°, und der Erstarrungspunkt ebendaselbst, nur zuweilen einen halben oder ganzen Grad tiefer. Sie ist in Wasser unlöslich; in absolutem oder wasserhaltigem Alkohol von 0,835 spez. Gew. bei einer Temperatur über ihren Schmelzpunkt hinaus in jedem Verhältnisse löslich. Erkaltet die Lösung, so schiesst die Säure in feinen langen Nadeln an, die sternförmig um einen Punkt gruppirt sind, ähnlich der Krystallisation des Wawellits. Bei einer Temperatur von 7° halten 12 Theile Alkohol 1 Theil Säure aufgelöst. Aus Aether, mit dem sich die geschmolzene Säure in jedem Verhältnisse mischt, scheidet sie sich beim Erkalten talgartig ab; derselbe hält dann viel mehr Säure aufgelöst, als der Alkohol. — Sie röthet in geschmolzenem Zustande und in der alkoholischen Lösung Lakmuspapier. — Erhitzt man sie eine Stunde bis zu 40°, so verändert sie sich nicht. Bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur gehen aber Veränderungen mit ihr vor. Einige Stunden wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erwärmt, wird sie ein wenig gelblich, ihr Schmelzpunkt sinkt um 1 oder 2 Grade, aber sie behält ihre volle Krystallisationskraft. Erhitzt man sie aber bis 100°, so wird sie nach 2 Tagen citronengelb, wobei das Gewicht ganz wenig zunimmt. Sie verliert dabei allmählich ihre Krystallisationskraft, erstarrt sehr langsam talgartig bei einer Temperatur, die zwischen 27 und 30° variirt, einige Flocken schmolzen bei einer Probe erst bei 36°. Sie riecht dabei eigenthümlich aromatisch. Erhitzt man sie bei obiger Temperatur noch einige Tage, so wird sie bräunlich und verliert ein wenig an Gewicht. Erhitzt man sie aber bis zu 130°, so gehen die Erscheinungen viel schneller vor sich, und sie verliert bedeutend an Gewicht. 1,157 Grm. Säure 15 Stunden bis 130° erhitzt, verloren 0,020 Grm. an Gewicht. Da die Gewichtszunahme im Anfange der Erwärmung nur immer 0,001—0,002 Grm. bei 1 Grm. Säure betrug, so musste durch einen Versuch nachgewiesen werden, ob der Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle spiele. Ich nahm deshalb ein Kölbchen mit einem langen dünnen Halse, der sich oben theilte, füllte es zur Hälfte mit Säure, rei-

nigte den Hals sorgfältig, leitete längere Zeit Kohlensäure in den einen Arm des Halses, während der andere Arm offen war, und schmolz den obern Theil des Halses ab, als ich überzeugt war, dass sich im Kolben nur Kohlensäure befand. Das so zugeschmolzene Kölbchen wurde 5 Tage bis 100° erwärmt. Dabei wurde die Säure etwas gelblich, erstarrte aber immer wieder in derselben schönen Weise, wie die unveränderte Säure. Ausserdem habe ich beim Trocknen des Barytsalzes der Brassinsäure immer eine bedeutende Zunahme des Gewichts erhalten, die zuweilen fast 1 p. C. des angewandten Salzes betrug, auch wenn das Trocknen in einem Strome von kohlensäurefreien Luftarten geschah. Diese Versuche beweisen, dass der Sauerstoff bei diesen Veränderungen thätig ist; eine genauere Untersuchung möchte gewiss nicht ohne Interesse sein.

Mit salpetriger Säure behandelt liefert die Brassinsäure eine isomere Modification, die ich später beschreiben werde. — Diese letztgenannten Eigenschaften, ihre Veränderlichkeit bei erhöhter Temperatur, die Bildung der isomeren Modification durch Behandeln mit salpetriger Säure hat die Brassinsäure gemeinsam mit der Oelsäure, während ihr ziemlich hoher Schmelzpunkt sie wieder den festen Fettsäuren ähnlich macht. — Die Analyse der Säure wurde nach E. Mitscherlich's Methode angestellt, auf dem von Sonnenschein*) construirten Apparate mit Gasheizung, und hat sich derselbe als sicher und bequem bewährt. —

Die Verbrennungen gelangen am besten mit chromsaurem Bleioxyd, wenn die Säure an der innern Wandung der Röhre zerlaufen gelassen und Sauerstoff während der ganzen Operation durch die Röhre geleitet wurde. Bei den Verbrennungen mit Kupferoxyd bildeten sich immer empyreumatische Produkte und der Kohlenstoff wurde zu niedrig gefunden. —

Die folgenden Analysen sind die übereinstimmendsten, welche ich bekommen habe 1 und 2 wurden mit einer Säure angestellt, welche 4 Monate vorher bereitet war, 3 mit einer frisch bereiteten. Das Aequivalent des Kohlenstoffes ist zu 75, das des Wasserstoffes zu 12,5 angenommen.

---

*) Dieses Journal. 55. Band. pag. 478.

1) Angewandte Substanz = 0,2825 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,812 „
Erhaltenes Wasser = 0,319 „

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C = 78,40
H = 12,54
O = 9,06

2) Angewandte Substanz = 0,303 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,868 „
Erhaltenes Wasser = 0,3415 „

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C = 78,12
H = 12,52
O = 9,36

3) Angewandte Substanz = 0,278 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,7975 „
Erhaltenes Wasser = 0,316 „

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C = 78,24
H = 12,63
O = 9,13

Die Atomenzahl des Sauerstoffes wurde aus der Zusammensetzung der Natronseife, wie ich später zeigen werde, zu 4 bestimmt.

Die Zusammensetzung ist dann folgende:

Atome.			Atomgew.	Berechnet.	gef. im Mittel aus 3 Analysen.
C	45	3375		78,26	78,25
H	43	537,5	4312,5	12,46	12,56
O	4	400,0		9,28	9,19

Die Säure gehört demnach nicht zu denen, bei welchen sich die Aequivalente des Kohlenstoffes zu denen des Wasserstoffes wie 1:1 verhalten. Wollte man sie unter diese Säuren einreihen, so müsste man die atomistische Zusammensetzung 44 C 44 H 4 O für sie annehmen, der die Zusammensetzung in 100 Theilen 77,65 C; 12,94 H; 9,41 O entspricht. Doch müsste diese Zusammensetzung erst durch andere Arbeiten bewiesen werden, da sie der gefundenen zu wenig entspricht. Es ist wohl wahrscheinlich, für den Wasserstoff die Atomenzahl 43 anzunehmen;

dann wird die Brassinsäure auch darin der Oelsäure ähnlich werden, dass 2 Aequivalente Wasserstoff fehlen, um das Verhältniss 1:1 zwischen den Atomen des Kohlenstoffes und denen des Wasserstoffes voll zu machen.

Um das Atomgewicht zu bestimmen war es nöthig, neutrale Salze darzustellen. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Die Säure wird mit kohlensaurem Natron verseift, und zwar mit 2 Atomen, denn es bildet sich nach Chevreul's Untersuchungen dabei saures kohlensaures Natron, das nur schwer von den Fettsäuren zersetzt wird. Die Seife wird im Wasserbade zur Trockniss abgedampft, zerrieben, in kochendem, absolutem Alkohol gelöst, und das ungelöste überschüssige kohlensaure Natron in einem heissen Trichter abfiltrirt. Wenn sie ein zweites Mal in absolutem Alkohol gelöst und filtrirt wird, bleibt kein merklicher Rückstand. Das Filtrat gelatinirt beim Erkalten; verjagt man den Alkohol, so erhält man eine neutrale Natronseife, theils als weisse, schaumige Masse, theils als Krusten, die ein wenig gelblich sind. Man kann dieselben vollständig in Wasser lösen, und durch Zusatz von Erd- und Metallsalzen die Verbindungen der Fettsäure mit diesen Basen herstellen. — Ich versetzte die Seife mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Bleioxyd, da ich das Silber- oder Bleisalz zu analysiren wünschte. Das Silbersalz verwarf ich, weil es sich augenblicklich braunroth färbte, und sehr schwer auswaschen liess. Das Bleisalz ist ganz weiss; es wird bei einer Temperatur von 60° weich, bei einer Temperatur von 80° flüssig wie Syrup; man kann es daher in warmem, immer wieder erneutem Wasser so lange auswaschen, bis das Auswaschwasser mit Schwefelwasserstoff keine Färbung mehr giebt.

Das Wasser muss immer im Wasserbade erwärmt werden, da das Bleisalz am Boden klebt. Man erhält es auf diese Weise in weissen Klumpen, die noch viel Wasser einschliessen. Trocknet man es im Wasserbade, so bläht es sich stark auf und wird zuletzt zu einer durchscheinenden gelben Masse, die ihr Gewicht nicht mehr verändert, aber es entwickelt sich dabei der der Brassinsäure eigenthümliche Geruch, wenn sie erwärmt wird. Die durch Salzsäure aus dem Bleisalz ausgeschiedene Säure zeigt auch ein wenig die oben erwähnte Veränderung der Brassinsäure. Ich trocknete deshalb das Salz in einem Strome von Kohlensäure und in einem von Stickgas, ohne bessere Resultate zu erzielen;

wahrscheinlich waren die kleinen Mengen Sauerstoff, welche die Gasarten immer noch enthielten, hinreichend, um die Veränderung zu bewirken. Als ich das Bleioxyd des Salzes bestimmte, konnte ich auch keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Man kann die Bleiseife nicht verbrennen, und indem man das Bleioxyd an Schwefelsäure bindet, dasselbe bestimmen, da beim Einäschern der Bleiseife Porzellan-, Glas- und Platingefässe angegriffen werden. Ich habe es daher immer als Chlorblei bestimmt, indem ich das Salz mit Salzsäure zersetzte, die Säure in absolutem Alkohol und Aether löste, und das Chlorblei mit derselben Flüssigkeit auswusch. Das Filtrat zeigte mit Schwefelwasserstoff höchstens eine ganz leise Bräunung. Die aus dem Chlorblei erhaltenen Zahlen für das Atomgewicht der an das Bleioxyd gebundenen Säuren waren: 4211, 4235, 4313, 4483, 4554, 4702, Resultate, deren Schwankungen hinreichend die Veränderungen der Säure beweisen, und nicht als Basis für die Bestimmung der Atomenzahlen dienen können. Ich versuchte deshalb die Barytseife zur Analyse anzuwenden, und stellte sie durch Zersetzung des Natronsalzes dar. Auch diese lässt sich mit warmem Wasser auswaschen, da sie bei einer Temperatur von 75° weich wird. Hier bemerkte ich die Zunahme des Gewichtes, wenn das Wasser verjagt war, am stärksten. Ausserdem nahm das Salz auch schon bei einer Temperatur von 100° eine gelbliche Farbe und den eigenthümlichen Geruch der veränderten Säure an. Eine Atomgewichtsbestimmung, die gemacht wurde, indem das Salz im Platintiegel eingeäschert, der Rückstand in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht wurde, gab für die gebundene Säure die Atomzahl 4444.

Da auch bei diesem Salze offenbar Veränderungen vorgingen, versuchte ich das Natronsalz. Dies wurde in Pulverform getrocknet und liess sich bis 100° und 110° längere Zeit erwärmen, ohne zu riechen und sich zu verändern; es blieb bei dieser Temperatur pulverförmig. Zur Controlle wurden 3 verschiedene Partien des Natronsalzes dargestellt. Die Quantität des gebundenen Natrons wurde bestimmt, indem die Seife eingeäschert und der Rückstand als schwefelsaures oder kohlensaures Natron bestimmt wurde.

Partie 1. konnte nur bis 100° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Das daraus berechnete Atomgewicht der Säure

war 3863 und 3880. Partie 2. und 3. konnten bis 110° erhitzt werden ohne sich zu verändern. Das aus Partie 2 berechnete Atomgewicht gab die Zahlen: 4063, 4036, 4028, 3977.

Die aus Partie 3 berechneten Atomgewichte der Säure waren: 4251, 4228, 4214.

Es stimmten hier also die Zahlen bei den einzelnen Partien sehr gut überein, und ich wählte daher das Natronsalz zur Analyse. Dasselbe wurde mit Kupferoxyd gemengt verbrannt, und ein Atom Kohlensäure, als beim Natron im Rohre zurückgeblieben, berechnet.

Die Resultate der Analysen, welche mit Partie 2 des Salzes angestellt wurden, sind folgende:

1) Angewande Substanz = 0,200 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,5395 „
Erhaltenes Wasser = 0,207 „

Daraus folgt für die procentige Zusammensetzung der Säure:

C = 80,71
H = 12,62
O = 6,67

1) Angewandte Substanz = 0,3555 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,9566 „
Erhaltenes Wasser = 0,359 „

Zusammensetzung der Säure in 100 Theilen:

C = 80,52
H = 12,31
O = 7,17

Durchnitt beider Analysen:

C = 80,61
H = 12,46
O = 6,93

Der Durchnitt des Atomgewichts der an Natron gebundenen Säure bei Partie 3 ist nach den obengemachten Angaben: 4231. Bei diesem Atomgewicht entsprechen 6,95 p. C. Sauerstoff 3 Atomen, die berechnet = 7,09 p. C. sind. Nimmt man nun, analog dem Verhalten der andern Fettsäuren, an, dass die freie Säure ein Atom Wasser aufnimmt, so ist ihr Atomgewicht = 4343 und die oben gefundenen 9,22 p. C. Sauerstoff entsprechen 4 Atomen, die berechnet = 9,21 p. C. sind. Nachdem die Atomzahl des Sauerstoffs auf diese Weise gefunden

war, wurden die übrigen Zahlen nach dem Durchschnitte der Analysen berechnet, welche mit der freien Säure gemacht worden waren, mit welchen auch die gefundenen Zahlen für die an Natron gebundene Säure unter der Annahme, dass 1 Atom Wasser ausgetreten ist, übereinstimmen.

Die Analysen des Natronsalzes haben für die Zusammensetzung der Säure einen geringen Werth, da es unsicher ist, ob nicht ein Gemisch von kaustischem Natron mit kohlensaurem im Rohre zurückbleibt; es wurde auch in der That die Kohlensäure gewöhnlich zu hoch gefunden; aber sie beweisen hinlänglich, dass ein Atom Wasser aus der Säure austritt, wenn sie sich mit Basen verbindet.

Die Zusammensetzung der an Basen gebundenen Säure ist danach:

	Procente.			
	Durchschnitt der Analysen.	Berechnet.	Atome.	Atomgewicht.
C	80,61	80,36	45	4200
H	12,46	12,50	42	
O	6,93	7,14	3	

Die Zusammensetzung des Natronsalzes ist:

	Atome.		procentige Zusammensetzung. Berechnet.	Gefunden.
C	45	3375	73,53	73,77
H	42	525	11,44	11,39
O	3	300	6,54	6,36
$\dot{N}a$	1	389,73	8,49	8,48
		4589,73		

Modification der Brassinsäure durch salpetrige Säure.

Beim Zersetzen eines Bleisalzes der Brassinsäure mit Salpetersäure, bemerkte ich, dass die ausgeschiedene Säure bei viel höherer Temperatur erstarrte, als die Brassinsäure. Nach einigen vorläufigen Proben fand ich, dass dies nur durch Einwirkung der gebildeten salpetrigen Säure entstanden sein könne. Ich behandelte deshalb etwas Quecksilber mit Salpetersäure, auf welcher etwas Brassinsäure schwamm; durch eine andere Portion Brassinsäure leitete ich salpetrige Säure. Die salpetrige Säure wurde stark absorbirt, und ich erhielt in beiden Fällen eine Säure, welche etwas gelb gefärbt war, eigenthümlich bittermandelartig roch, und aus der ich durch Umkrystallisiren in Al-

kohol eine eigenthümliche Säure von constantem Schmelzpunkte erhielt. In Alkohol gelöst blieb eine braune Säure zurück, deren Schmelzpunkt niedriger, als der der Brassinsäure war, und deren braune Färbung nicht von aufgelöster salpetriger Säure herrührte; denn als ich sie mit Soda verseifte, zur Trockniss abdampfte, die gebildete Seife in absolutem Alkohol löste, abfiltrirte und mit Salzsäure zersetzte, schied sich dieselbe braune Säure aus; auch fand ich in dem von der alkoholischen Lösung zurückbleibenden Pulver keine salpetrige Säure. — Die durch Umkrystallisiren erhaltene Säure, welche auf dieselbe Weise wie die Brassinsäure, rein erhalten wird, ist weiss, geruch- und geschmacklos. Sie erstarrt in feinen gedrängten Nadeln, welche dendritenartig angeordnet sind. Die ganze Masse ist weit derber, als die Brassinsäure und hat einen matten Atlasglanz. Ihr Schmelzpunkt ist zwischen 59 — 60°. Ihr Erstarrungspunkt zwischen 58 — 59°. Erwärmt man sie längere Zeit bei einer Temperatur von 120°, so zeigt sie dieselben Veränderungen wie die Brassinsäure, sie verliert ihre Krystallisationskraft, wird bräunlich und riecht ebenso, wie die veränderte Brassinsäure. — Aus Alkohol krystallisirt sie talgartig, indem sie mit demselben eine weisse, weiche homogene Masse bildet.

Sie wurde in derselben Weise wie die Brassinsäure mit chromsaurem Blei verbrannt. Die Resultate waren folgende:

1) Angewandte Substanz = 0,2795 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,801 „
Erhaltenes Wasser = 0,316 „

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C = 78,16
H = 12,56
O = 9.28

2) Angewandte Substanz = 0,298 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,850 „
Erhaltenes Wasser = 0,339 „

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C = 77,79
H = 12,64
O = 9,57

3) Angewandte Substanz = 0,3035 Grm.
Erhaltene Kohlensäure = 0,865 „
Erhaltenes Wasser = 0,343 „

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C = 77,73
H = 12,56
O = 9,71

Diese Resultate stimmen ziemlich genau mit den bei der Brassinsäure gefundenen überein, und beweisen die Isomerie dieser Säure mit der Brassinsäure.

Vergleichung der Zusammensetzung beider Säuren.

Procente.

	Durchschn. d. Analysen der Brassinsäure.	Durchschn. d. Analysen d. Modification durch $\ddot{\dddot{N}}$.	Berechnete Zusammensetzung.
C	78,25	77,89	78,26
H	12,56	12,58	12,46
O	9,19	9,53	9,28

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, wurde ihr neutrales Natronsalz ganz in derselben Weise dargestellt, wie das der Brassinsäure. Beim Trocknen zeigte dies Salz dieselben Erscheinungen, als das der Brassinsäure, über 110° erhitzt wurde es gelblich und nahm den oben erwähnten aromatischen Geruch an. Darunter blieb es unverändert. — Durch Einäschern wurde aus dem Rückstande das Atomgewicht der an Basen gebundenen Säure zu 3801 und 3936 bestimmt, Atomgewichte, wie sie auch beim Verbrennen des brassinsauren Natron erhalten wurden. Sie verbindet sich also auch in demselben Verhältnisse mit Basen, wie die Brassinsäure; ihr Atomgewicht ist daher = 4312,5, ihre atomistische Zusammensetzung 45 C 43 H 4 O, ganz gleich der Brassinsäure. Diese isomere Modification der Brassinsäure verhält sich also analog der Elaidinsäure. Ich versuchte sie auch durch schweflige Säure darzustellen; allein, obgleich ich mehre Stunden lang schweflige Säure durch etwas geschmolzene Brassinsäure hindurchleitete, konnte ich auch nicht die mindeste Erhöhung des Schmelzpunktes bemerken.

Aus den Säuren, welche man aus mit salpetriger Säure behandeltem Rapsöl abscheiden kann, erhält man durch öfteres Umkrystallisiren in Alkohol ebenfalls die beschriebene Modification analog dem Verhalten der Elaidinsäure.

Ich wünschte mich davon zu überzeugen, ob der Rückstand von der Bereitung der Brassinsäure Oelsäure sei, oder ob wenigstens ein Theil derselben aus Oelsäure bestände.

Das Aussehen derselben hat in der That viel Aehnlichkeit mit der Oelsäure. Sie bräunt sich an der Luft und riecht ranzig. Zieht man mit Natron verseiftes Rapsöl mit wenig absolutem kalten Alkohol aus, und scheidet die Säure des im Alkohol gelösten Natronsalzes durch Salzsäure aus, so zeigt diese Säure bei 0° nur schwache Spuren von Krystallisation; leitet man salpetrige Säure durch dieselbe, so wird sie fest; sie bildet also eine der Elaidinsäure ähnliche Modification. Doch auch dieses letzte Kriterium, welches man bis jetzt häufig als Reagens auf Oelsäure anwandte, ist nicht sicher, da die Brassinsäure dieselbe Erscheinung zeigt.

Ich untersuchte deshalb die Destillationsproducte des Rapsöls und des Rückstandes der Säuren bei der Bereitung der Brassinsäure auf Fettsäure.

Zur Controle destillirte ich reines Olivenöl. Aus dem Wasser mit welchem das Destillat gekocht wurde, fiel beim Erkalten ein Haufwerk weisser, flimmernder Schuppen heraus, die der Beschreibung der Fettsäure entsprechen. Etwas erwärmt rochen dieselben eigenthümlich schweissig, wahrscheinlich von eingemengter Capron- und Capransäure. Sie schmolzen bei etwa 125° und erstarrten krystallinisch; mit neutralem Eisenchlorid gaben sie einen zimmtbraunen Niederschlag.

Aus den Destillationsproducten des Rapsöls oder der leichtflüssigen Säuren desselben konnte durch kochendes Wasser nur äusserst wenig einer weissen, flockigen Substanz ausgezogen werden, die erwärmt denselben Schweissgeruch zeigte, als das Destillationsprodukt des Olivenöls, neutrale Eisenoxydsalze fällte, etwa bei 120° schmolz, aber sich niemals, auch aus den verdünntesten Lösungen nicht, in Gestalt von flimmernden Schuppen aussonderte, sondern die eines geringen Thonerdeniederschlags hatte.

Aus diesen Versuchen, die mehre Mal wiederholt wurden schliesse ich, dass entweder keine, oder äusserst wenig Oelsäure *im Rapsöl* enthalten sei.

Als Hauptresultat geht aus den verschiedenen Arbeiten also hervor, dass im Rapsöl keine Margarinsäure und wahrscheinlich keine Oelsäure enthalten ist, sondern wenigstens zwei neue Säuren.

LXXXII.

Ueber das flüchtige Oel der Pichurimbohnen (*Fabae Pichurim minores*).

Von

Dr. *Alexander Müller* in Chemnitz.

Die Pichurimbohnen, welche lange Zeit dem Arzneischatze angehört, einmal auch als Gewürz für die Muskatnuss Ersatz geleistet, werden jetzt fast nur noch als Ingredienz der Räucherpulver verwendet und vielleicht in kurzer Zeit sind sie in pharmacognostischen Sammlungen eine antiquarische Rarität, — es könnte somit die Untersuchung ihres ätherischen Oeles als eine undankbare Aufgabe erscheinen; nichts destoweniger habe ich sie bei einer günstigen Gelegenheit, ein grösseres Quantum des Materials zu erlangen, aufgenommen, um der Pichurimtalgsäure willen, in der Hoffnung, dass sich zwischen diesem Glied aus der Reihe der *Fettsäuren* und dem ätherischen Oel ein ähnlicher Zusammenhang wie zwischen der Caprinsäure und dem Rautenöl auffinden liesse.

Das flüchtige Oel der Pichurimbohnen ist von Bonastre beobachtet aber nicht untersucht worden; bei der Destillation mit Wasser erhielt er ein gelbliches Oel und einen weissen krystallisirenden Kampfer, während ihm die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein weniger angenehm riechendes Oel ohne Kampfer lieferte.

Um, wenn möglich, alle Bestandtheile zu erlangen, versuchte ich anfänglich die Destillation mit reinem Wasser. Das Product war ein gewürzhaft riechendes gelblichgefärbtes Oel *ohne* Kampfer. Da die Pichurimbohnen wegen des bedeutenden Amylumgehaltes

selbst mit grossen Wassermengen gekocht einen dicken Brei bildeten, welcher das Entweichen der Wasser- und Oeldämpfe erschwerte und theils anzubrennen theils überzusteigen drohte, wendete ich bei der zweiten Destillation Kochsalzlösung an; das Product schien gleicher Natur zu sein aber die vorbemerkten Uebelstände waren noch nicht gehoben, und so versetzte ich endlich das Aufgusswasser mit Schwefelsäure, bis es mit dem Bohnenmehl längere Zeit digerirt, noch schwach sauer schmeckte. Bei dieser Verdünnung glaubte ich eine wesentliche Veränderung des Oeles nicht befürchten zu müssen und sie beseitigte doch die lästige Gegenwart des Stärkekleisters. Die Destillation ging leicht und ruhig von Statten, ohne dass der Kesselinhalt überstieg oder auf dem Boden festbrannte. Indem ich als Vorlage den im letzten Decemberheft des Polytechnischen Centralblattes (redigirt von Schnedermann und Brückmann) von mir beschriebenen Apparat benutzte und das abfliessende ölhaltige Wasser immer auf frische Pichurimbohnen in den Kessel zurückgoss, gewann ich von 60 Pfund dieser Früchte 14 Loth ätherisches Oel = 0,7 p. C. Das Oel hatte eine gelbgrünliche Farbe und den eigenthümlichen Pichurimgeruch, löste sich wenig in Brennspiritus, leicht in Alkohol und Aether.

Dieses Oel zeigte, als es für sich aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer über Platindrähten destillirt wurde, folgendes Verhalten: die Temperatur stieg allmählich und regelmässig, während von 80° an wenige Tropfen eines farblosen, leicht beweglichen aromatischen Oeles übergingen, bis 180°; jetzt begann das Sieden und hauptsächlich bei 190° verweilte das Quecksilber längere Zeit; bei 200° war fast die Hälfte des Retorteninhaltes destillirt als ein stark lichtbrechendes farbloses Oel. Der Siedepunkt erhöhte sich nun ziemlich schnell bis auf 260°, indem die condensirten Oeltröpfchen eine Farbenwandlung durch Gelb in Grün und endlich Blau erlitten. Das fernere Destillat wurde immer tiefer indigblau; als sich darin weisse Krystalle zeigten, ein schwacher Akroleingeruch aber ohne Gasentwickelung auftrat und das rückständige Oel eine dickflüssige Consistenz mit bräunlicher Färbung annahm, entfernte ich die Lampe; das Thermometer zeigte 275°.

Dadurch, dass ich die bei verschiedenen Temperaturen besonders aufgefangenen Portionen, nachdem sie durch geschmol-

zenes Chlorcalcium getrocknet waren, wiederholt der Destillation unterwarf, erhielt ich:

1) ein farbloses Oel, welches bei fast constantem Siedepunkt von 150° übergegangen war; es verbreitete, wenn man einen Tropfen zwischen den Fingern verrieb, einen durchdringend stechenden Geruch, ähnlich dem von *Marum verum*.

Bei der Verbrennung*) ergaben:

a. 0,2383 Grm. Oel 0,7546 Grm. Kohlensäure = 0,2058 Grm. Kohlenstoff = 86,36 p. C. und

0,2420 Gr. Wasser = 0,02688 Grm. Wasserstoff = 11,28 p. C.

---

*) Die hier erwähnten Verbrennungen habe ich so ausgeführt, dass in eine wie gewöhnlich ausgezogene und gereinigte böhmische Glasröhre von ungefähr 45 Cm. Länge zuerst 8 Cm. hoch, ein inniges Gemenge von Kupferoxyd und etwas in Betracht des Verbrennungsgegenstandes überschüssigem, chlorsauren Kali, dann 3 Cm. hoch reines Kupferoxyd eingefüllt wurden; darauf kam die erste Glaskugel mit nachfolgender Kupferoxydschicht von 8 Cm., dann die zweite mit einer Oxydschicht bis 3—4 Cm. vor die Mündung der Röhre. Da das Kupferoxyd feingekörntes war und darum, wenn es locker eingefüllt auch die ganze Weite der Röhre einnahm, den gebildeten Gasen wenig Widerstand leistete, wurde nur die ausgezogene Spitze durch Aufklopfen frei gemacht und über dem bei nachmaligem Erhitzen zusammenschmelzenden Gemeng des Kupferoxyds und Kalichlorats, ein Canal erzeugt. Nach gehöriger Zusammenstellung des ganzen Apparates und Prüfung auf seine Dichtheit, brachte ich von der Mündung der Röhre her gegen 8 Cm. Kupferoxyd in's Glühen, dann die Schicht reinen Kupferoxyds vor dem sauerstoffgebenden Gemenge und leitete hierauf die Verbrennung nach Liebig's Vorschrift; wenn die Gasentwicklung aufhörte wurde die Röhre allmählig bis an's Ende zum Glühen erhitzt, und schliesslich genügte ein kurzes Durchsaugen von Luft, um den freien Sauerstoff aus dem Apparat zu entfernen.

Für ein kleines Laboratorium glaube ich dieser Methode vor allen übrigen den Vorzug geben zu müssen; wenn in vorliegenden Analysen grössere Differenzen im Kohlenstoffgehalt wahrzunehmen sind, so wurden sie nicht durch die Methode verschuldet, sondern dadurch, dass ich denselben Kaliapparat zum zweiten Male benutzte; da er aber, wie ich später fand, nur gegen 20 Grm. Kalilauge enthielt und diese bei 1,3 spec. Gew. nur gegen 2,3 Grm. Kohlensäure zur Bildung von einfach kohlensaurem Kali aufnehmen, so konnte in Rücksicht der kohlenstoffreichen Verbrennungsobjecte bei einer zweiten Benutzung der Kalilauge ein geringer Kohlensäureverlust leicht eintreten.

Um sich von der vollkommenen Dichtheit des Apparates zu überzeugen, halte ich es für sicherer, durch ein Kaliröhrchen etwas Luft

b. 0,3300 Grm. Oel.

1,0417 Grm. Kohlensäure = 0,2841 Grm. Kohlenstoff = 86,09 p. C. und

0,3360 Grm. Wasser = 0,03733 Grm. Wasserstoff = 11,31 p. C.

Im Mittel enthält also dieses Oel:

Kohlenstoff	86,23	p. C.
Wasserstoff	11,29	„ „
Sauerstoff	2,48	„ „
	100,00	p. C.

2) Das bei der ersten Destillation zwischen 190° und 200° erhaltene Product siedete, nachdem es längere Zeit über Kalihydrat gestanden hatte, bei 165° bis 170°, war wasserhell, geringe Mengen seines Dampfes in die Luft verbreitet, hatten einen angenehmen an Orangen erinnernden Geruch, während er in grösserer Menge verdunsten gelassen, dem Terpentinöl sich verwandt zeigte.

a. 0,2412 des Oels von 165° gaben:

0,7620 Grm. Kohlensäure = 0,20781 Kohlenstoff = 86,16 p. C. und 0,2460 Grm. Wasser = 0,02733 Wasserstoff = 11,33 p. C.

b. 0,2955 Grm. des Oeles von 170° gaben:

0,9375 Grm. Kohlensäure = 0,2556818 Kohlenstoff = 86,52 p. C. und 0,2995 Grm. Wasser = 0,033277 Wasserstoff = 11,26 p. C.

Im Mittel enthält dieses Oel.

Kohlenstoff	86,34	p. C.
Wasserstoff	11,29	„ „
Sauerstoff	2,37	„ „
	100,00	p. C.

Die Oele von 150° und 165—170° scheinen demnach in

---

einzublasen, als auszuziehen, da bei Anwendung elasticher und fasriger Verschlussmittel eine Dichtung von aussen nach innen wohl möglich ist, ohne dass der nöthige Verschluss im umgekehrten Sinn stattfindet; letzterer aber wird nur durch Verstärkung des innern Drucks geprüft.

Obige Methode, Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, dürfte in manchen Fällen auf gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs neben jenen Elementen anwendbar sein; mit Vertauschung des kohlensauren Bleioxyds gegen ein Gemeng von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd, und mit Einschaltung des Chlorcalcium- und Kaliapparates wird man nach der analytischen Methode von Dumas in der graduirten Glasglocke Sauerstoff und Stickstoff erhalten, von denen ersterer durch die alkalische Pyrogallussäurelösung wie bei der Eudiometrie von Liebig leicht zu entfernen ist.

rer Zusammensetzung nicht wesentlich verschieden. Vielleicht nd sie in der Hauptsache ein Kohlenwasserstoff, der eine anhende Oxydation erlitten hat; die Formel $4 C_{10} H_8 + C_{10} H_7 O$ t 86,45 p. C. Kohlenstoff, 11,24 p. C. Wasserstoff und 2,31 C. Sauerstoff entspricht den Analysen sehr gut.

3) Durch Rectification der von 250° aufwärts gewonnenen lportionen wurde ein gelblich grünes Oel von 235° bis 240° edepunkt erhalten; der Geruch desselben war weniger stark, präsentirte mehr den Pichurimgeruch.

a. 0,2643 Grm. Oel gaben:

0,80,85 Grm. Kohlensäure = 0,2251 Grm. Kohlenstoff = ,43 p. C. und

0,2535 Grm. Wasser = 0,02817 Grm. Wasserstoff = ,66 p. C.

b. 0,4021 Grm. Oel gaben:

0,2285 Grm. Kohlensäure = 0,3350454 Kohlenstoff = ,32 p. C. und

0,3945 Grm. Wasser = 0,043833 Wasserstoff = 10,89 p. C.

Im Mittel enthält dieses Oel:

Kohlenstoff	83,38 p. C.
Wasserstoff	10,77 „ „
Sauerstoff	5,85 „ „
	100,00 p. C.

Das Verhältniss der Atome lässt sich am einfachsten durch Formel $C_{38} H_{29} O_2$ ausdrücken; sie fordert

Kohlenstoff =	83,51 p. C.
Wasserstoff =	10,63 „ „
Sauerstoff =	5,86 „ „
	100,00 p. C.

4) In grösserer Menge aber, als das grüngelbliche Oel, rde ein tiefdunkelblaues Oel zwischen 265° und 270° erhalten; man es noch einmal im Oelbad einer Temperatur von 270° ssetzte, gab es nur wenige Tropfen schwach gefärbten Destils; sobald mit schwachem Sieden blaues Oel folgte, entfernte n die Retorte vom Oelbad. Die rein blaue Farbe hatte sich dunkelblaugrün verwandelt; das Oel roch rancid.

0,3137 Grm. desselben lieferten:

793 Grm. Kohlens. = 0,26708 Grm. Kohlenst. = 85,14 p. C. u.
227 Grm. Wasser = 0,035855 Grm. Wasserst. = 11,43 „ „
Sauerstoff = 3,43 „ „
100,00 p. C.

Obwohl der Siedepunkt dieses Oeles ziemlich constant bleibt, so ist es doch ein Gemenge des reinen blauen Oels mit einem farblosen, bei starkem Erhitzen sich bräunenden und darum das Oel grün färbenden Stoffe, mit einer Fettsäure. Als von der Rectification des ersterhaltenen blauen Oels der Retorteninhalt, der an Menge das Destillat ziemlich aufwog, zur Entfernung der harzigen Theile sowohl als um die Einwirkung des Alkali kennen zu lernen, mit Natronlauge übergossen wurde, erstarrte die ganze Masse und bildete bei weiterem Zusatz von Lauge eine graugrünliche Emulsion, in welcher feine seidenglänzende Nadeln suspendirt waren; bei nachmaligem Erwärmen schied sich blaues Oel auf einer farblosen etwas trüblichen Seifenlauge aus und konnte bequem abgehoben werden. Eine Gasentwicklung (Wasserstoff) oder Sauerstoffabsorption war weder hierbei zu bemerken noch dann, als das abgehobene Oel mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht wurde.

Dieses so gereinigte Oel unterwarf ich, nachdem ich es durch Chlorcalcium getrocknet, einer neuen Destillation — anfänglich erschienen wenige, schwach blau gefärbte Tropfen; bei 255° begann das Sieden und lieferte blaues Oel, welches bis 265° fast vollständig, zuletzt mit tiefindigblauer Farbe, nur in dünnen Lagen durchsichtig überging. Die Retorte zeigte sich mit einem blauen Dampf (aus Tröpfchen condensirten Oels bestehend), angefüllt, und verbreitete beim Oeffnen einen würzigen Balsamgeruch; eine Gasentwicklung wurde bei dieser Destillation wie bei allen früheren, nicht beobachtet.

a. 0,1760 Grm. des blauen bei 260° übergangenen Oeles gaben:

0,5550 Grm. Kohlensäure = 0,15136 Grm. Kohlenstoff = 86,00 p. C. und

0,1752 Grm. Wasser = 0,019466 Grm. Wasserstoff = 11,06 p. C.

b. 0,2130 Grm. Oel von 265° gaben:

0,6730 Grm. Kohlensäure = 0,18355 Grm. Kohlenstoff = 86,17 p. C. und

0,2140 Grm. Wasser = 0,023778 Grm. Wasserstoff = 11,16 p. C.

Das Mittel beider Analysen ist:

Kohlenstoff = 86,09 p. C.
Wasserstoff = 11,10 „ „
Sauerstoff = 2,81 „ „
100,00 p. C.

Bei Berechnung auf Atomverhältnisse ergiebt sich als einfachste Formel: C_{28} H_{20} O; sie verlangt:

Kohlenstoff 86,04 p. C.
Wasserstoff 10,94 „ „
Sauerstoff 3,02 „ „

In wie weit sich die hier berechneten Formeln der verschiedenen Oele der wahren Constitution nähern, werden fernere Versuche lehren.

5) Die alkalische Flüssigkeit, von welcher das blaue Oel in der Wärme abgehoben wurde, gestand, nachdem ich sie durch Filtration von suspendirten Fasern und Flocken getrennt, beim Erkalten und zeigte vielfach wie Pflanzenfasern verwebte, lange aber äusserst dünne Krystallnädelchen; aus denen durch Schütteln viel Mutterlauge ausfloss; da sie in reinem Wasser löslich, fast unlöslich in Natronlauge und Kochsalzlösung waren, wusch ich sie auf dem Filter mit letzteren Lösungen, und behandelte sie darauf in warmem Wasser mit Salzsäure.

In Folge dessen schied sich auf der Flüssigkeit eine hellbräunliche Fettschicht aus, von schwachem Butter- und Pichurimgeruch, schwachsaurer Reaction, bei 35° mit Anlage zu concentrischen Ringen krystallinisch erstarrend, bei 39° wieder schmelzend. Zur Ermittelung ihrer Natur verseifte ich die Fettsäure mit reinem kohlensauren Natron, verdampfte die Lösung im Wasserbad und extrahirte den Rückstand mit absolutem Weingeist. Beim Erkalten verwandelte sich diese Lösung in eine Gallerte, in welcher deutliche Krystallindividuen nicht zu bemerken waren.

Ein Theil der Gallerte wurde abgedampft und bei 110° getrocknet; die fast weisse nur an den Rändern gelbliche, leicht zerreibliche blättrige Masse gab:

a) in 0,373 Grm. mit Schwefelsäure bis zur völligen Entfärbung und mit kohlensaurem Ammoniak bis zur völligen Neutralität geglüht.

0,117 schwefelsaures Natron = 0,05108 Natron = 13,69 p. C.

b) in 0,2625 Grm. Salz, wie a behandelt,

0,0805 Grm. schwefelsaures Natron = 0,03515 Grm. Natron

= 13,39 p. C., (durch eine beim Glühen entstandene Undichtheit des Tiegels wurde ein geringer Verlust an schwefelsaurem Natron verursacht.)

Die übrigen Mengen des gallertartigen Natronsalzes löste ich durch Erwärmen in mehr Weingeist und versetzte mit Chlorbaryumlösung: es entstand alsbald ein aus perlmutterglänzenden, leichten und dünnen Blättchen bestehender Niederschlag, welchen auf dem Filter erst Weingeist von der Mutterlauge, dann Wasser von überschüssigem beigemengten Chlorbaryum befreite. Für sich fast unlöslich in Weingeist (leichter löslich ist es nur bis kurze Zeit nach seinem Entstehen), wurde das Barytsalz in Essigsäure haltendem Alkohol aufgenommen und krystallisirte dann, als ich die Essigsäure mit Ammoniak neutralisirte und die Flüssigkeit langsam abkühlen liess, in Blättchen, grösser noch als das erste Mal, die, unter dem Mikroskop betrachtet, etwas gekrümmte, aus feinen Krystallnadeln gebildete Tafeln darstellten. Sie wurden durch Weingeist vom essigsauren Ammoniak getrennt, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet. Das Salz löste sich leicht von dem Papier in schönen, silberweissen Lagen von ausgezeichnetem Permutterglanz ab;

0,4533 Grm. desselben, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure bis zur vollkommenen Entfärbung:

0,1990 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,13067 Baryumoxyd = 28,82 p. C.

Durch Salzsäure wurde aus dem Salz eine farblose, strahlig krystallinische Fettsäure ausgeschieden, welche bei 45° schmolz, bei 41,5° wieder erstarrte.

Die gleiche Fettsäure, wie sie nach obiger Angabe aus dem Rückstand des blauen Oeles 4) in der Retorte ausgezogen worden, fand sich im Destillat. Mit Natronlauge zusammengebracht gab es eine ähnliche Emulsion mit Krystallausscheidung und beim Erwärmen eine blaue Oelschicht auf fast klarer Seifenlösung. Nach Entfernung des Oels brachte ich die alkalische Flüssigkeit zur Krystallisation, wusch die Krystalle auf dem Filter mit Kochsalzwasser bis zum Verschwinden des überschüssigen Aetznatron, zerlegte durch Salzsäure die Seife und versetzte die hellbräunliche weingeistige Lösung der abgeschiedenen Fettsäure mit weingeistiger Bleizuckerlösung; es entstand alsbald ein weisser

krystallinisch blättriger Niederschlag, der sehr viel Aehnliches mit dem entsprechenden Barytsalz hatte, während die Mutterlauge den Farbstoff zurückhielt. Zur vollkommenen Reinigung der Bleiverbindung löste ich sie, als durch verdünnten Weingeist der überschüssige Bleizucker, die Essigsäure und vielleicht etwas unverbundene Fettsäure ausgewaschen waren, noch einmal in absolutem Weingeist durch Kochen auf und erhielt beim Abkühlen die schönsten perlmutterglänzenden Blättchen, welche nach dem Auspressen und Trocknen das Barytsalz noch durch ihr silbergleiches Ansehen übertrafen. Durch wiederholte Auskochung des Ungelösten mit der ersten durchaus farblosen Mutterlauge gewann ich bis auf einen geringen, wenig gefärbten Rückstand, welcher sich trocken und erdig anfühlen liess, sämmtliches Bleisalz in schönerer Form und, wie ich glaube, vollkommen rein, indem die Fettsäure der ersten wie der letzten Portion bei 45° schmolz. Das Salz ist in kaltem Alkohol nur in Spuren löslich (die Mutterlauge obiger Krystallisationen trübte sich mit Schwefelsäure und mit Wasser kaum), in kochendem ziemlich reichlich, in Wasser gar nicht. Beim Erhitzen im Luftbad schmilzt es unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

0,2780 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben, allmählig bei Luftzutritt verbrannt:

0,1025 Grm. Bleioxyd = 36,87 p. C. (das beigemengte Blei ward durch Glühen mit Salpetersäure oxydirt).

Sämmtliche unter 5) aufgeführten Zahlen lassen über die fragliche Fettsäure keinen Zweifel, es ist die ***Pichurim-Talgsäure,*** deren Schmelzpunkt zu 43° und 44° angegeben wird (von mir zu 45° gefunden), deren Natronsalz nach der Formel $NaO, C_{24}H_{23}O_3$ 13,96 p. C. Natron enthält (von mir 13,69 p. C. gefunden), deren Barytsalz 28,60 p. C. Bariumoxyd verlangt (von mir 28,82 p. C. gefunden), deren Bleiverbindung endlich 36,90 p. C. Basis (von mir zu 36,87 p. C. bestimmt), voraussetzt.

Ich habe oben bemerkt, dass, als das rohe Oel einer Destillation für sich unterworfen wurde, gegen Ende bei 275° im Destillat weisse Krystalle sich zeigten; wie sehr ich geneigt sein musste, sie für einen Kampher zu halten, so liessen mich doch schon wenige Versuche, besonders ihr Verhalten zu Natronlauge, dieselbe Fettsäure in ihnen erkenen, deren Salze ich eben be-

schrieben, die Pichurimtalgsäure. Dass sie hier im Destillat 30° bis 40° unter ihrem berechneten Siedepunkt auftritt, geschieht zweifelsohne durch Vermittellung des schwerflüchtigen blauen Oels; hinsichtlich ihres Vorkommens in dem flüchtigen Oel der Pichurimbohnen überhaupt, glaube ich, nach dem beobachteten, wenn gleich schwachen Akroleingeruch, dass ein Theil als Lipyloxydsalz durch die Wasserdämpfe mechanisch übergerissen wurde, dass aber der grössere Theil in den Früchten selbst während des langjährigen Lagerns zu Fettsäurehydrat sich umgewandelt hat und als solches dem ätherischen Oel bei der Destillation gefolgt ist.

Neben der Pichurimtalgsäure und vielleicht wie sie durch die Destillation oder in den Früchten schon gebildet, sind noch andere Glieder dieser Reihe vorhanden, freilich in so geringer Menge, dass eine exacte Bestimmung nicht möglich gewesen ist.

Als ich die alkalische Flüssigkeit, welche von den fasrig verfilzten Krystallen des ersten Natronsalzes abgelaufen war, mit Salzsäure schwach ansäuerte, schied sich in der Wärme ein bräunliches Oel von intensivem Buttersäuregeruch aus; beim Erkalten aber bedeckte es die Flüssigkeit mit einer in sehr regelmässigen concentrischen Ringen erstarrten Fettschicht. Ich löste sie in Ammoniak, kochte mit Barythydrat bis zur Austreibung des Ammoniaks, schied den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ab und filtrirte kochend heiss: auf dem Filter blieb eine erbsfarbene Barytseife mit Carbonat gemengt, welche nach zweimaligem Auflösen in Alkohol und Essigsäure und Fällen mit Ammoniak in der Form perlmutterglänzender Blättchen mit einer Fettsäure von nahe 45° Schmelzpunkt erhalten wurde, also hauptsächlich aus pichurimtalgsaurem Baryt bestand; aus dem heissen Filtrat krystallisirten sogleich mikroskopische Nädelchen, welche nach dem äusseren mit der Görgey'schen Beschreibung übereinstimmenden Ansehn, und dem Schmelzpunkt ihrer Säure (42°) ebenfalls pichurimtalgsaurer Baryt waren. Die Lösung wurde darauf zur Trockne verdampft, der geringe krystallinische Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen: in Lösung war ein Barytsalz mit 45,68 p. C. Basis, vielleicht *valeriansaurer Baryt*, welcher 45,13 p. C. voraussetzt. Das Ungelöste enthielt eine Fettsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine braune schmalzartige Masse vorstellte.

Die saure Flüssigkeit, auf welcher sich die in concentrischen Ringen krystallisirende Oelschicht ausgeschieden hatte, gab bei der Destillation ein angenehm butterartig riechendes Destillat, welches, mit Barythydrat wie oben behandelt und eingedampft, ein krystallinisches, an der Luft feucht werdendes Salz, unzureichend für eine quantitative Bestimmung, hinterliess.

Die Gegenwart niederer Fettsäuren hat für das Pichurimöl kein besonderes Interesse; zum Versuch, ihre Natur nachzuweisen, lockte mich einzig die bemerkte Krystallisation einer fetten Säure in concentrischen Ringen, wie sie auch von Crowder bei Untersuchung des Fettes von *Cocculus indicus* beobachtet worden ist. Crowder vermuthete eine besondere Säure als Grund jener Krystallisation; mir scheint, dass mehrere feste Fettsäuren durch Beimengung flüssiger dazu gebracht werden.

LXXXIII.

Das Mineralwasser von Saxon, chemisch untersucht

von

Dr. *F. Heidepriem* und *H. Poselger*.

Die warmen Quellen von Saxon bei Sion im Rhonethal sind schon seit längerer Zeit wegen ihrer heilkräftigen Wirkung, namentlich bei Hautkrankheiten, in der dortigen Umgegend bekannt. Die erste Untersuchung dieses Wassers wurde im Jahre 1844 von Herrn Pyrame Morin*) angestellt, und zeigte, dass dasselbe wenig feste Bestandtheile, welche hauptsächlich aus schwefelsaurer und kohlensaurer Magnesia und Kalkerde nebst etwas Kali und Natron bestanden, enthielt. Herr Morin fand ausserdem in dem Wasser, welches mit einer Temperatur von 15°,30 C. zu Tage tritt, eine organische Substanz, deren Quantität er nicht bestimmte, und welche er *Glairine* nannte. Dieser etwas proble-

*) *Analyse de l'eau minérale de Saxon, par M. Pyrame Morin. Biblioth. univ. de Genève, Mai 1844*

matischen *Glairine* schrieb man hauptsächlich die heilende Kraft des Wassers zu. In neuerer Zeit, wurde behauptet, dass dieses Mineralwasser stark jodhaltig sei, und es wurde uns eine Quantität desselben zur Untersuchung übergeben, deren Resultate indessen sehr wesentlich von denen des Herrn Morin abweichen.

Das uns übersandte Wasser war in 18 kleinen Weinflaschen enthalten, welche zu verschiedenen Zeiten an der Quelle selbst gefüllt worden waren. Es war vollkommen klar und hatte nicht den geringsten Bodensatz in den Flaschen gebildet. — Die Füllung derselben schien mit grosser Sorgfalt vorgenommen worden zu sein: die Flaschen, welche den Stempel von Saxon trugen, waren sämmtlich gut versiegelt und mit guten Korken versehen, deren untere Fläche vorher in Wachs getränkt worden war, so dass angenommen werden kann, dass nach dem Verschluss der Flaschen die atmosphärische Luft keinen Zutritt zum Wasser mehr gehabt hat. Trotzdem zeigte dasselbe schon äusserlich eine auffallende Verschiedenheit: 13 Flaschen enthielten ganz farbloses Wasser, während in 5 derselben sich mehr oder weniger gelblich gefärbtes Wasser befand.

Diese gelbliche Färbung rührte von freiem Jod her, wie sich sehr deutlich aus der starken Reaction auf Amylum ohne weiteren Zusatz zum Wasser erkennen liess. Das farblose Wasser reagirte nicht für sich allein auf Amylum, doch trat diese Reaction immer sehr bald auf Zusatz von etwas Chlor oder Salpetersäure ein.

Eine vorläufige qualitative Untersuchung zeigte eine sehr bedeutende Verschiedenheit des Jodgehalts in den Wässern der verschiedenen Flaschen. Einige derselben gaben mit salpetersaurem Palladiumoxydul sogleich eine starke Fällung, andere nur eine Trübung, noch andere endlich nur eine mehr oder weniger dunkle Färbung. Wir analysirten daher die stärkeren, mittelstarken und schwächeren Wässer für sich, da wir vermuthen mussten, dass der verschiedene Jodgehalt von einer zufälligen Vermischung des Wassers durch Tagewässer herrühre; doch wies sich später diese Vermuthung als unrichtig aus. Das farblose Wasser hatte einen schwachen jodähnlichen Geschmack und Geruch, welcher letztere sogleich auf Zusatz einer hinreichenden Menge von salpetersaurem Palladiumoxydul oder Silberoxyd verschwand. Es enthielt ein wenig freie Kohlensäure und trübte

sich beim Kochen, indem sich einfach-kohlensaure Erdsalze und schwefelsaurer Kalk absetzten. Wurde das Wasser zur Trockniss abgedampft und der Rückstand in einer mit einem Uhrglase bedeckten Schaale schwach geglüht, so entwich reichlich Jod mit violetten Dämpfen und der in Salzsäure gelöste Rückstand enthielt dann nur noch Spuren von Jod. Beim langsamen Abdampfen in offenen Gefässen bis auf $^1/_4$ oder $^1/_5$ des früheren Volumens verminderte sich der Jodgehalt, und zwar war der Verlust an Jod um so grösser, je jodreicher das Wasser gewesen war, während bei den jodärmeren Wässern kein merkbarer Jodverlust durch blosses Abdampfen eintrat. Auch beim Destilliren eines jodreicheren Wassers aus einem Kolben fand sich, dass der ebenfals etwa auf $^1/_4$ des frühern Volumens reducirte Rückstand, noch die ganze Menge des frühern Jodgehalts enthielt, während das vorgeschlagene verdünnte Ammoniak nach der Neutralisation mit Salpetersäure auch nicht die allergeringste Spur von Jod erkennen liess.

Da also der Jodgehalt durch Abdampfen des Wassers sich zuweilen vermindert, so bestimmten wir jedesmal aus einer nur etwas angesäuerten Quantität des Wassers unmittelbar das Jod durch Fällung mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul. Das überschüssig zugesetzte Palladiumsalz wurde darauf durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, um aus derselben Menge von Mineralwasser noch einen oder mehrere andre Bestandtheile bestimmen zu können. Der Kalk wurde immer als oxalsaurer Kalk gefällt, die Magnesia von den Alkalien aus den schwefelsauren Verbindungen, theils durch essigsauren Baryt, theils durch Baryterdehydrat geschieden und später als phosphorsaure oder schwefelsaure Talkerde bestimmt. Das Kali wurde aus der weingeistigen Lösung der Chloralkalien durch Platinchlorid gefällt, und das Natron darauf theils direkt bestimmt, theils aus dem Verluste berechnet. Den Chlorgehalt des Wassers, welcher auffallend geringe gefunden wurde, bestimmten wir theils direkt, nach Abscheidung des Jods durch Palladium und Entfernung des überschüssigen Palladiumsalzes aus der Flüssigkeit, durch salpetersaures Silberoxyd, theils indirekt, indem wir eine Quantität von Wasser, dessen Jodgehalt wir schon ermittelt hatten, sogleich nach dem Ansäuern mit salpetersaurem Silberoxyd fällten und von dem Gewicht des Silberniederschlags das Jod als Jod-

silber in Abzug brachten. Die gewonnenen Silberniederschläge wurden später vereinigt, durch Zink zersetzt, und auf das sorgfältigste auf Brom untersucht, doch gelang es uns nicht, auch nur die geringste Spur davon aufzufinden.

Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum bestimmt, und die Kohlensäure durch in verdünntem (kohlensäurefreiem) Ammoniak aufgelöstes Chlorbaryum, wobei dann von dem geglühten Rückstande die Menge der schwefelsauren Baryterde in Abzug gebracht wurde.

Herr Morin führt an, dass, ohne vorherige Zerstörung der *Glairine* durch Glühen, der Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd schwarz sei. Dies haben wir nicht bestätigt gefunden; in dem uns übergebenen Wasser brachte salpetersaures Silberoxyd stets einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag hervor, ganz so, wie ihn gewöhnliche Auflösungen von Jodmetallen hervorzubringen pflegen. Auch gelang es uns auf keine Weise eine irgend bemerkbare Quantität einer organischen Substanz in dem Wasser aufzufinden. Herr Morin giebt ferner an, dass das Wasser beim Stehen an der Luft eine alkalische Reaction annehme, welche beim Erhitzen sehr deutlich werde, indem sich dabei ein Niederschlag absetzt. Daraus schliesst er, dass die Alkalien im Wasser als doppelt-kohlensaure vorhanden seien. Auch diese Beobachtung wird durch unsre Untersuchung nicht bestätigt. Wir fanden, dass das Wasser schwach sauer reagirt, in Folge freier Kohlensäure, dass es sowohl beim Stehen an der Luft, als auch beim Erhitzen einen Niederschlag absetzt, dass jedoch dabei in beiden Fällen nur die saure Reaction verschwindet. Eine alkalische Reaction zeigte sich nur, wenn nach dem Glühen des Rückstandes derselbe mit wenigen Tropfen Wasser behandelt wurde. Auch in Betreff der Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile des Wassers weichen unsre Analysen sehr weit von der des Herrn Morin ab, ganz abgesehen davon, dass derselbe einen Jodgehalt des Wassers nicht bemerkt hat.

Es ist uns brieflich eine Analyse des Wassers von Herrn Brauns mitgetheilt worden, welche unsers Wissens noch nirgends veröffentlicht wurde und welche recht gut mit den von uns gefundenen Resultaten übereinstimmt. Nur hat Herr Brauns den Jodgehalt des Wassers ausserordentlich geringe gefunden, was uns zu der Vermuthung geführt hat, dass Herr Brauns

vielleicht die Jodbestimmung erst nach dem Eindampfen des Wassers und schwachem Glühen des Rückstandes vorgenommen habe.

Obgleich der Jodgehalt der Wässer unsrer verschiedenen Flaschen ausserordentlich stark variirte (von 0,148 bis 1,046 pr. mil.), so fanden wir doch, dass die übrigen in denselben enthaltenen Substanzen stets genau oder wenigstens sehr nahe in denselben Mengen vorhanden waren, so dass der wechselnde Jodgehalt nicht von einer zufälligen Vermischung durch Tagewässer herrühren konnte.

Da durch salpetersaures Palladiumoxydul zugleich mit dem Jodpalladium, bei einem so geringen Chlorgehalte des Wassers auch Brompalladium hätte gefällt werden können, wenn das Wasser auch Brom enthalten hätte, so stellten wir einige correspondirende Versuche in der Weise an, dass wir, vor dem Zusatz der Palladiumlösung, eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure zum Wasser hinzufügten. Es wurde jedoch stets dieselbe Menge geglühtes Palladium aus demselben Wasser erhalten, gleichviel ob vorher Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war oder nicht.

Das spec. Gewicht des Wassers, so wie die Menge der darin enthaltenen festen Bestandtheile ist geringer, als die unsres Berliner Brunnenwassers.

Im Mittel von zwei Versuchen fanden wir das spec. Gew. des Mineralwassers bei 15° C. gleich 1,00077. Zur Trockne abgedampft hinterliess es einen Rückstand, welcher bei 100° C. getrocknet 0,7395 p. m. und nach dem Glühen (wobei das Jod entwich) 0,4632 p. m. betrug.

I. Wasser mit stärkstem Jodgehalt.

Grn. 467,90 lieferten:

Grn. 0,029	Pd	= 0,148	p. m.	J.
0,021	AgCl	= 0,011		Cl.
0,238	$\dot{Ba}\dddot{S}$	= 0,175		$\dddot{S}$

Grn. 701,85 lieferten:

Grn. 0,0075	$\dddot{Si}$	= 0,011	p. m.	$\dddot{Si}$.
0,1855	$\dot{Ca}\ddot{C}$	= 0,148		$\dot{Ca}$.
0,119	$\dot{Mg}_2\ddot{\ddot{P}}$	= 0,062		$\dot{Mg}$.

Grn. 701,85 lieferten:

0,264 $\dot{Mg}\dddot{S}+\dot{Na}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$.
0,1135 NaꞒl + KꞒl.
0,0875 PtꞒl_2 + KꞒl = 0,024 p. m. $\dot{K}$.
(0,0768 NaꞒl) = 0,058 $\dot{Na}$.
0,124 $\dot{Mg}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ = 0,063 $\dot{Mg}$.

Grn. 233,95 lieferten:

0,0138 Pd = 0,141 p. m. Ɉ.
0,1161 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,171 $\dddot{S}$.
0,065 MgCl + KCl + NaCl.
(0,022 NaCl) = 0,050 $\dot{Na}$.

Grn. 233,95 lieferten:

0,3206 $\dot{Ba}\ddot{C}+\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,193 p. m. $\ddot{C}$.

Grn. 233,95 lieferten:

0,3715 $\dot{Ba}\ddot{C}+\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,241 $\ddot{C}$.

II. Gelblich gefärbtes Wasser.

Grn. 233,95 gaben:

0,0132 Pd = 0,134 p. m. Ɉ.
0,0155 AgꞒl = 0,016 Ꞓl.

Grn. 233,95 mit Salzsäure versetzt gaben:

0,0130 Pd = 0,132 p. m. Ɉ.

Darauf wurden beide Flüssigkeiten vereinigt und also au Grn. 467,90 erhalten:

0,1357 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,163 p. m. $\dot{Ca}$.
0,159 $\dot{Mg}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+\dot{Na}\dddot{S}$.
0,083 $\dot{Mg}\dddot{S}$ = 0,059 p. m. $\dot{Mg}$.
0,0298 Pt = 0,0304 $\dot{K}$.
(0,0482 $\dot{Na}\dddot{S}$) = 0,045 $\dot{Na}$.

Grn. 233,95 gaben:

0,0755 AgꞒl + AgɈ.
(0,0179 AgꞒl) = 0,019 p. m. Ꞓl.
0,0705 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,169 $\dot{Ca}$.
0,0403 $\dot{Mg}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ = 0,062 $\dot{Mg}$.
0,0354 KCl + NaꞒl.
0,0308 PtꞒl_2 + KꞒl = 0,025 $\dot{K}$.
0,0230 NaꞒl = 0,052 $\dot{Na}$.

Grn. 233,95 wurden langsam bis auf etwa $^1/_5$ des Volumens
ıs einem Kolben destillirt und gaben:

0,0136 Pd = 0,139 p. m. J.

Das in verdünntem Ammoniak aufgefangene Destillat reagirte
ıch der Neutralisation weder auf salpetersaures Palladiumoxydul
ıch auf salpetersaures Silberoxyd.

III. Gelblich gefärbtes Wasser mit geringem Jodgehalt.

Grn. 233,95 gaben:

0,0095 Pd = 0,097 p. m. J.

Grn. 233,95 mit Zusatz von Salzsäure gaben:

0,009 Pd = 0,092 p. m. J.

Grn. 233,95 gaben:

0,0570 Ag Cl + Ag J.

(0,0151 Ag Cl) = 0,016 p. m. Cl.

0,0345 $\dot{Mg}_2 \dddot{P}$ = 0,053 $\dot{Mg}$.

0,061 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,146 $\dot{Ca}$.

Grn. 233,95 auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft gaben:

0,0065 Pd = 0,066 p. m. J.

Es hatte mithin ein Verlust an Jod von 28,3 p. C. stattge-
nden.

IV. Wasser mit noch geringerem Jodgehalt.

Grn. 467,9 gaben:

0,0142 Pd = 0,072 p. m. J.

0,1242 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,147 $\dot{Ca}$.

Grn. 467,9 gaben:

0,0662 Ag Cl + Ag J.

(0,00356 Ag Cl) = 0,015 Cl.

0,1202 $\dot{Ca}\ddot{C}$ = 0,144 $\dot{Ca}$.

0,0560 Pt Cl_2 + K Cl = 0,023 $\dot{K}$.

Grn. 233,95 hinterliessen beim Abdampfen nach dem Glühen
ıd Lösen des Rückstandes in Salpetersäure:

0,0026 $\dddot{Si}$ = 0,011 p. m. $\dddot{Si}$.

Die Auflösung enthielt nur noch Spuren von Jod.

Grn. 233,95 auf etwa $^1/_4$ des Volums abgedampft gaben:

0,0057 Pd = 0,058 p. m. J.

Es hatte also hierbei ein Jodverlust von 19,5 p. C. stattgefunden.

V. Wasser mit schwächstem Jodgehalt.

Grn. 467,90 gaben:

$0{,}009\ Pd = 0{,}046$ p. m. Ɉ.
$0{,}124\ \dot{C}a\ddot{C} = 0{,}148\ \dot{C}a.$
$0{,}080\ \dot{M}g_2\dddot{\ddot{P}} = 0{,}062\ \dot{M}g.$

Der Jodgehalt der 5 verschiedenen Wässer wurde also zu 0,148, 0,132, 0,097, 0,072 und 0,046 in tausend Theilen gefunden. Für die übrigen Bestandtheile berechnet sich folgendes Mittel in tausend Theilen:

		Brauns.	Morin.
Kali	0,0255	—	0,017
Natron	0,0501	0,0344	0,011
Kalkerde	0,1532	0,1484	0,018
Magnesia	0,0598	0,0534	0,125
Jod	0,1480—0,046	0,0015	—
Chlor	0,0154	0,0327	0,005
Schwefelsäure	0,1740	0,1639	0,258
Kieselsäure	0,0110	0,0095	0,005
Kohlensäure	0,2180	0,2533	0,037
Eisenoxyd u. Thonerde	Spuren		Spuren
		Phosphors. Salpeters.	Spuren

Verbindet man nun die stärksten Säuren mit den stärksten Basen und nimmt man den grössten Jodgehalt, nämlich 0,148 p. m. an, so entsteht folgende Zusammensetzung:

	In 1000 Theilen:	In 16 Unzen: Gran.
Schwefelsaures Kali	0,0472	0,3625
Schwefelsaures Natron	0,1145	0,8794
Schwefelsaure Kalkerde	0,1496	1,1489
Chlormagnesium	0,0221	0,1613
Jodcalcium	0,1715	1,3171
Zweifach kohlens. Kalkerde	0,1505	1,1568
Zweifach kohlens. Talkerde	0,1615	1,2503
Kieselsäure	0,0110	0,0845
Kohlensäure	0,0152	0,1167
Eisenoxyd und Thonerde	Spuren	

Fester Rückstand bei 100° C. getrocknet:

	In 1000 Theilen:	In 16 Unzen:
Gefunden	0,7395	5,6388 Gran
Berechnet	0,7265	5,5595 „

Die Herren Brauns und Morin berechnen aus ihren Analysen folgende Zusammensetzung in 1000 Theilen:

Brauns.		Morin.	
Schwefelsaurer Kalk	0,0937	Zweif. kohlens. Kali	0,033
Schwefels. Magnesia	0,0972	Zweif. kohlens. Magnesia	0,031
Schwefels. Natron	0,0790	Schwefels. Magnesia	0,339
Zweif. kohlens. Kalk	0,2822	Schwefels. Kalk	0,044
Chlormagnesium	0,0448	Schwefels. Natron	0,016
Jodmagnesium	0,0017	Chlornatrium	0,008
Kieselsäure	0,0095	Kiesels. Thonerde	0,005
Kohlensäure	0,0809	Phosphors. Kalk	Spuren
		Salpeters. Kalk	Spuren
		Eisenoxyd	Spuren
		Stickstoff	Spuren
		Kohlensäure	Spuren
		Glairine in unbestimmter Quantität.	

Wir haben bei unsrer Zusammenstellung angenommen, dass die ganze Menge des Jods an Calcium gebunden sei, obgleich man es sich vielleicht eben so gut mit den Alkalien verbunden denken könnte. Doch lässt sich keine dieser Annahmen mit vollgültigen Gründen unterstützen. So viel ist wenigstens gewiss, dass nach dem Abdampfen die ganze Menge des Jods mit den Erden in Verbindung getreten ist, denn nur so ist der zuweilen eintretende Verlust an Jod während des Abdampfens und das gänzliche Entweichen desselben beim Glühen zu erklären. Ausserdem überzeugten uns vielfach veränderte Versuche, dass, wenn man Auflösungen von Jodalkalien mit Auflösungen von Erdsalzen vermischt, abdampft und den Rückstand glüht, jedesmal Jod reichlich mit violetten Dämpfen entweicht, woraus hervorgeht, dass sich dasselbe während des Abdampfens mit den Erden vereinigt hat.

Wir haben uns vielfach bemüht, eine Erklärung zu finden für den so auffallend verschiedenen Jodgehalt der Wässer, während die Mengen aller übrigen Bestandtheile derselben stets (in-

nerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler) genau dieselben waren, doch sind in dieser Beziehung unsre vielfach angestellten Versuche ohne Erfolg geblieben, weshalb es auch überflüssig sein würde, dieselben hier anzuführen.

Da eine Auflösung von reinem Jodcalcium sich beim Stehen an der Luft von freiem Jod gelblich färbt und sauer wird (was auch, wiewohl in geringem Maasse, bei reinem Jodmagnesium stattfindet), so möchte wohl immer das Wahrscheinlichste sein, dass das Jodcalcium im Mineralwasser selbst auf irgend eine Weise zersetzt und so, theils eine Färbung des Wassers durch freies Jod, theils ein grösserer oder geringerer Verlust an Jod herbeigeführt wird, wobei höchst wahrscheinlich die freie Kohlensäure und die Temperatur des Wassers eine wichtige Rolle spielen.

Das Mineralwasser von Saxon ist in mancher Beziehung sehr interessant, da es sich in mehreren sehr wesentlichen Punkten von allen bisher bekannten jodhaltigen Mineralwässern unterscheidet. Am Bemerkenswerthesten ist die geringe Menge feuerfester Bestandtheile bei dem bedeutenden Jodgehalt des Wassers und zugleich der so sehr geringe Chlorgehalt desselben, welcher dem Gewichte nach noch nicht ganz ein Viertheil des Jods ausmacht, und dann die verhältnissmässig grosse Menge der Schwefelsäure, während bei allen bekannten jodhaltigen Mineralwässern das Umgekehrte stattfindet. Der Gehalt an feuerfesten Salzen ist sehr bedeutend, das Chlor ist unverhältnissmässig überwiegend und Schwefelsäure findet sich in der Regel gar nicht in denselben oder nur in sehr kleinen Mengen.

Nimmt man auch nur das Mittel aus unsrer grössten und kleinsten Jodbestimmung (0,148 und 0,046 p. m.), nämlich 0,097 p. m. an, so ist es dennoch eines der stärksten Jodwässer und nur das Haller Kropfwasser und die Leopoldstherme zu Montecatini übertreffen dasselbe bedeutend. Der Uebersicht wegen lassen wir hier den Jodgehalt der am meisten Jod enthaltenden Mineralwässer und Salzsoolen folgen:

Jod in 1000 Theilen Wasser:

Soolquelle zu Hall (nach v. Holger)	0,6088
Leopoldstherme zu Montecatini (nach Giulj)	0,3209
Adelheidsquelle zu Heilbrunn (nach Fuchs)	0,1004
Mineralwasser von Saxon (nach Heid. und Pos.)	0,0970
Soole zu Salzhausen (nach Liebig)	0,0648
Mineralquelle zu Lulatschowitz (nach Planiava)	0,0076
Karlshaller Quelle zu Kreuznach (nach G. Osann)	0,0048

LXXXIV.

Neue Analyse des Mineralwassers von Saxon im Canton Wallis.

Von

P. Morin.

(*Biblioth. univers. Archiv. es scienc. phys. 1853, p. 52.*)

Im Jahre 1844 veröffentlichte der Verf. eine Analyse des Mineralwassers von Saxon, deren Resultate für 1000 Th. waren:

Kohlensäure, gebunden und gelöst	0,037
Chlor	0,005
Schwefelsäure	0,258
Kieselsäure, Thonerde	0,005
Magnesia	0,125
Kalkerde	0,018
Natron	0,011
Kali	0,017
Eisenoxyd, Salpetersäure, Phosphorsäure, Glairin	Spuren
	0,476

Im Jahre 1852 kündigte Pignat und Césati der Naturforscherversammlung in Sitten an, dass das Mineralwasser von Saxon viel Jodverbindungen, wahrscheinlich auch Bromüre und vielleicht Cyanverbindungen enthalte. Dr. Claivaz gab an, dass 0,1 Grm. Jod im Liter Wasser enthalten sei.

Die Doctoren Gosse und Herp besuchten am 19. Aug. nach der letzten Sitzung der Naturfocherversammlung Saxon,

liessen in ihrer Gegenwart am Boden der Quelle eine Flasche anfüllen und verkorkten und brachten sie dem Verfasser. Dieses Wasser war klar und von leichtem Jodgeschmack und -Geruch, bläute sogleich Stärkepapier und besass diese Eigenschaften noch 4 Monate später. Die quantitative Bestimmung ergab, mit Palladiumsalz ausgeführt, einen Gehalt von 0,1485 Grm. Jod im Liter. Auch die Summe der festen Bestandtheile der Quelle überhaupt hatte zugenommen bis auf 07800 Grm. im Liter.

Rivier und Fellenberg, welcie zur Zeit der Naturforscherversammlung Wasser aus jener Quelle geschöpft und später durch Dr. Pigmont sich hatten schiken lassen, fanden 0,0902 Grm. Jod im Liter.

Um sich über diese ungewöhnlche Erscheinung aufzuklären, reiste der Verf. selbst nach Saxon und schöpfte am 27. Septbr. Morgens neues Wasser zur Analye. Die Quelle befand sich noch in demselben Zustand wie 1844, sie entspringt aus einer weiten Spalte in Kalkstein, 2^m,2 nter der Bodenoberfläche, am Grunde eines Bassins von 1^m,35 Tefe und 0^m,2 Oeffnung, dessen Wände von Holzgetäfel 1839 aigeführt sind. Eine Holzröhre führt das Wasser in die Bäder und eine Oeffnung von 0^m,85 lässt das nicht verbrauchte Waser abfliessen. Das Wasser war klar, geruchlos, angenehm zu triken, ohne besondern Geschmack, liess von Zeit zu Zeit grosse Jasen von Stickstoff und Kohlensäure entweichen und hatte im Grunde und der Oberfläche 24°,4 C. Temperatur, währer die umgebende Luft 5—8° C. hatte. —

Das zur Analyse bestimte Wasser wurde in der Gegend der Spalte, durch welche dieQuelle ankommt, geschöpft, indem durch eine Pumpe erst ein gehörige Quantität weggeschöpft und dann die Flaschen gefü wurden. Es wurde auch 0,6 Meter vom Boden, an der Oberfche des Bassins und am Hahne in den Bädern Wasser genomen. Das Wasser reagirte nicht auf Stärkepapier, selbst nicht i Anwendung von Chlor und Schwefelsäure, auch nicht auf Padiumsalz, und der Rückstand nach dem Verdampfen zeigte ch keine Spur der Anwesenheit von Jod. Die Proben, von d verschiederen Orten entlehnt, verhielten sich alle gleich.

Die quantitative Analyse ergab für 1000 Grm.:

Kohlensäure	0,148 Grm.
Schwefelsäure	0,160
Kieselsänre	0,012
Chlor	0,0098
Eisenoxyd und Thonerde	0,001
Kalk	0,1537
Magnesia	0,0631
Kali	0,0179
Natron	0,0133
Glairin	0,088
	0,6668

Spec. Gewicht = 1. Summe der festen Bestandtheile des bei 140° C. verdampften Wassers betrug 0,588 Grm.

Hieraus folgt also, dass die im Wasser von Saxon gelösten Substanzen 1852 fast dieselben waren wie 1844, nur ihr Gesammtgewicht betrug etwas mehr, namentlich hatte sich der Gehalt an Kalk und Kohlensäure vermehrt. Dies erklärt sich durch den Zutritt neuer Quellen zu der alten, welche im Jahre 1847 beim Wegsprengen eines Stückes des Felsens, der hinter der Quelle vorsteht, und im Jahre 1851 durch das Erdbeben vom 24. Aug. leicht statt haben konnte.

Erstaunt über das negative Resultat in Bezug auf die Anwesenheit des Jods liess sich der Verf. Mitte Novembers durch Dr. Pignant eine neue Menge des Mineralwassers kommen und fand dann in 1000 Grm.: 0,0296 Grm. Jod im Wasser des Bassins und 0,04 Grm. im Wasser aus dem Hahn der Leitungsröhre nach den Bädern.

Darauf liess sich der Verf. durch einen seiner Freunde gegen Ende Novembers Wasser aus dem Bassin und aus dem Hahn der Leitungsröhre schöpfen und dieses Wasser enthielt *kein Jod.*

Der Felsen, aus welchem die Quelle kommt, besteht in 100 Theilen aus:

Kohlens. Kalk		61,81	
„ Magnesia		8,42	
Kieselerde	Sand 0,35 verbund. 2,00	2,35	
Thonerde		1,88	
Eisenoxyd		0,78	davon 0,22 in schwarzen Körnern
Wasser		23,50	
Chlor, Phosphors. Schwefels.		Spuren	

LXXXV.
Ueber molybdänsaures Natron.

Von

F. M. Zenker, Dr. med. in Dresden.

I. Ueber das krystallisirte molybdänsaure Natron.

Ueber das krystallisirte molybdänsaure Natron findet man in den verschiedenen Lehrbüchern verschiedene, von einander abweichende und sehr mangelhafte Angaben. Berzelius beschreibt molybdänsaures Natron $\dot{Na}\dddot{Mo}$ (demnach das neutrale Salz) als grosse in der Luft verwitternde Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen; aus ihrer Lösung fällen Säuren ein saures Salz. Eine Angabe über die Darstellungsweise findet sich nicht. Gmelin beschreibt ungefähr eben so molybdänsaures Natron ohne Angabe einer chemischen Formel und einer Darstellungsweise. Andere Lehrbücher geben dieselben Eigenschaften für ein zweifach saures Salz an.

Svanberg und Struve*) stellten drei molybdänsaure Natronsalze dar, von denen jedoch keins den Eigenschaften nach mit den in den Lehrbüchern erwähnten grossen verwitternden Krystallen übereinstimmt. Sie stellten das *neutrale Salz* dar durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Molybdänsäure und trocknem kohlensauren Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse u. s. f. Sie erhielten so das Salz als kleine spitze Rhomboeder, die leicht unter Abgabe des Krystallwassers schmolzen und beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Das *zweifach molybdänsaure Natron*, $\dot{Na}\dddot{Mo}_2 + \dot{H}$, erhielten sie eben so durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtstheile Molybdänsäure und kohlensauren Natrons; das Gemisch schmolz und erstarrte nach dem Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, die beim Zerrühren unter Wasser in lauter nadelförmige Krystalle zerfiel, die sich schwer in kaltem, erst nach längerer Zeit in heissem Wasser lösten; beim Eindampfen der Lösung schied sich eine weisse krystallinische Masse ab, die etwas ab-

*) Dies. Journ. Bd. XLIV, S. 276.

gewaschen, zwischen Papier und dann bei 80° C. getrocknet wurde. Es zeigte sich das Salz unter dem Mikroskop in vierseitigen Säulen, leicht löslich in Wasser, viel schwerer nach dem Glühen; beim Erhitzen schmilzt es zu einer krystallinischen Masse. *Dreifach molybdänsaures Natron*, $\dot{Na}\ddot{Mo}_3 + 7\dot{H}$, erhielten sie als weissen voluminösen Niederschlag oder in Krystallnadeln, schwer löslich in Wasser, indem sie zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron Salpetersäure bis zur sauren Reaction zusetzten.

Keins dieser Salze erhielten Svanberg und Struve in grossen Krystallen; es fragt sich demnach, welches Salz zu jenen Angaben in den Lehrbüchern Veranlassung gegeben hat.

Es gelang mir, sehr leicht ein krystallisirtes molybdänsaures Natron darzustellen in grossen an der Luft leicht verwitternden Krystallen, das wahrscheinlich jene Angaben veranlasst hat. Es stimmt der Zusammensetzung nach mit keinem von Svanberg und Struve erwähnten Salz überein, sondern steht zwischen zweifach und dreifach saurem.

Darstellungsweise und Eigenschaften. Setzt man zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron oder Aetznatron Salpetersäure, so entsteht bei jedem Zusatz ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder löst (dreifach-saures Salz nach Sv. und St.); nur bei bedeutendem Säurezusatz bleibt er ungelöst. Setzt man jedoch nur so lange Säure zu, als der Niederschlag sich wieder beim Umrühren löst und nicht länger, als bis die Flüssigkeit saure Reaction angenommen hat, so scheidet sich keineswegs dreifach-saures Salz ab, sondern es bilden sich grosse farblose, glasglänzende Krystalle, die dem monoklinoedrischen System angehören. Sie sind oft 1 Zoll lang. Trocknet man sie sorgfältig mit Fliesspapier, so erhalten sie sich unverändert bei niederer Zimmertemperatur. Schon bei mässig erhöhter Temperatur, besonders leicht nach Berührung mit warmer Hand, verwittern sie oberflächlich, werden trüb und undurchsichtig, ohne ihre Form zu verändern; im Innern erscheinen sie dann noch lange durchsichtig und unverändert. Sie besitzen ausgezeichneten Glasglanz, muschligen Bruch, keine Spur von Spaltbarkeit.

Die Krystalle lösen sich in kaltem Wasser weniger leicht, ausserordentlich leicht in heissem Wasser; ihre Lösung reagirt sauer; Säurezusatz fällt aus ihrer Lösung einen weissen voluminösen Niederschlag; beim Erhitzen schmelzen sie leicht im Krystallwasser, werden unter Abgabe des Krystallwassers trüb und backen zu einer weissen Masse zusammen, die sich stellenweis blau färbt; bei weiterem Erhitzen schmelzen sie leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer ausgezeichnet krystallinischen weissen Masse, oft mit grössern Krystallnadeln erstarrt; in Wasser zerfällt diese Masse in lauter einzelne Krystallnadeln, die sich fast nicht in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. (Eben so verhielt sich Sv. und St. zweifach-saures Salz.) Durch Auflösen der geschmolzenen Masse und Verdunsten der Lösung erhält man wieder grosse Krystalle (Sv. und St. erhielten so aus dem zweifach-sauren Salz nur eine krystallinische Kruste); durch Auflösen in heissem Wasser und Verdunsten lassen sich die Krystalle sehr leicht umkrystallisiren.

Zusammensetzung. Ich analysirte die Verbindung, indem ich den Wassergehalt durch vorsichtiges Erhitzen der lufttrocknen Krystalle (anfangs unter 100° C., um ein Schmelzen im Krystallwasser und Sprützen zu vermeiden) bis zum Schmelzen bestimmte, den geschmolzenen Rückstand in heissem Wasser gelöst auf bekannte Weise mit Schwefelammonium u. s. f. behandelte und aus der vom Schwefelmolybdän filtrirten Flüssigkeit das Natron als schwefelsaures Salz darstellte; das erhaltene schwefelsaure Salz ward jedes Mal auf einen Gehalt an Molybdänsäure geprüft; eine direkte Bestimmung der Molybdänsäure habe ich nicht unternommen, sondern sie nur aus Differenz bestimmt. Bei 100° C. entweicht der grösste Theil des Wassers, ein Theil erst bei viel höherer Temperatur.

I. 1,386 Grm. verloren beim Erhitzen bis zum Schmelzen
0,349 Wasser = 25,18 p. C.
gaben 0,383 schwefels. Natron = 12,06 p. C. Natron.

II. 1,150 Grm. gaben 0,287 Wasser = 24,90 p. C. Wasser
und 0,315 schwefels. Natron = 11,95 p.C. Natron.

III. 0,998 Grm. gaben 0,2485 Wasser = 24,90 p. C. Wasser
und 0,215 Chlornatrium = 11,61 p. C. Natron.

IV. 1,847 Grm. verloren beim Glühen 0,4615 = 24,98 p. C. Wasser, und
gaben 0,5015 schwefels. Natron = 11,85 p. C. Natron.

V. 1,792 verloren beim Glühen 0,4465 Grm. = 24,91 p. C. Wasser,
mehrere Stunden bei 100° getrocknet 0,418 Grm. = 23,33 Wasser,
gaben 0,479 Grm. schwefels. Natron = 11,66 p. C. Natron.

Im Mittel aus diesen Versuchen enthielt demnach das krystallisirte Salz in 100 Theilen:

24,97 Wasser,
11,87 Natron,
63,16 Molybdänsäure.

Diese Zusammensetzung scheint der empirischen Formel $\dot{Na}_4 \dddot{Mo}_9 + 28\dot{H}$ zu entsprechen, welche in 100 Theilen

62,65 Molybdänsäure,
12,31 Natron,
25,04 Wasser

erfordert.

Für diese Formel spricht eine, abgesehen vom Wassergehalt, analoge Zusammensetzung eines Kalisalzes, das Sv. und St. dargestellt haben $\dot{K}_4 \dddot{Mo}_9 + 6\dot{H}$.

(Die Formel $\dot{Na}_2 \dddot{Mo}_5 + 15\dot{H}$ fordert:

11,32 Natron,
24,67 Wasser,
64,01 Molybdänsäure,

was mehr von dem Gefundenen abweicht.)

Unter Annahme dieser Zusammensetzung entsprechen die 23,33 p. C. Wasser, die bei 100° C. entweichen, 26 At. Wasser (berechnet 23,36 p. C.).

Das bei 100° getrocknete Salz ist demnach:

$$\dot{Na}_4 \dddot{Mo}_9 + 2\dot{H}.$$

Die Formel des wasserfreien Salzes kann man auch, wie die des entsprechenden Kalisalzes als $3\dot{Na}\ddot{Mo}_2 + \dot{Na}\dddot{Mo}_3$, oder $3\dot{Na}\ddot{Mo} + 5\dot{Na}\dddot{Mo}_3$ schreiben.

Jedenfalls ist das Salz mit keinem der bisher von Svanberg und Struve beschriebenen identisch und es steht seiner Zusammensetzung nach zwischen zweifach- und dreifach-saurem Salz.

Auffallend ist es, dass gerade diejenigen molybdänsauren Salze, die man am leichtesten in deutlichen Krystallen, somit am leichtesten rein erhält, dies Natronsalz, so wie das krystallisirte Ammoniaksalz, keine einfachen Verhältnisse zwischen Basis and Säure zeigen.

Krystallform. Die Krystalle gehören wie erwähnt dem monoklinoëdrischen (2 und 1 gliedrigen) Krystallsystem an. Der Typus der Krystalle ist meist rektangulär-säulenförmig, durch Vorwalten von ($\infty P \infty$) und $\infty P \infty$, oder tafelförmig durch Vorwalten von ($\infty P \infty$); an allen Krystallen sind ausserdem $-P$ oder $+P$ oder auch beide Hemipyramiden zugleich vorhanden; die Ecken der rechtwinkligen Säule abstumpfend. An sehr vielen Krystallen findet sich auch $0P$, vorwaltend oder untergeordnet; ausserdem kommen an einzelnen Krystallen $-P\infty$ als parallele Abstumpfungsflächen der Combinationskanten von $-P$, desgleichen auch $+P\infty$ vor.

Fig. 1.

Fig. 2.

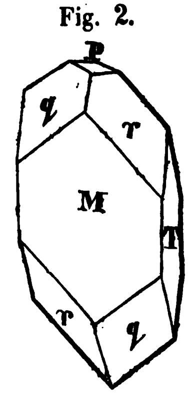


Fig. 1. und 2. stellen zwei der gewöhnlichsten Combinationen vor, die en profil gezeichnet sind. Es ist in denselben

$$M = (\infty P \infty)$$
$$T = \infty P \infty$$
$$P = 0P$$
$$q = +P$$
$$r = -P$$

Einfache Krystalle gehören jedoch zu den Seltenheiten; meist findet Zwillingsbildung statt und zwar nach dem Gesetz der gewöhnlichen Zwillinge des Gypses und Augits: Zwillingsaxe die Hauptaxe, Zusammensetzungsfläche das Orthopinakoid. Die Individuen sind entweder durch Juxtaposition verbunden, die beiden Klinopinakoide fallen genau in eine Ebene und zeigen nur selten eine Demarkationslinie; es erscheint dann entweder zwischen je zwei +P, oder —P, oder auch OP ein einspringender Winkel, oder die beiden OP sind unter einem stumpfen Winkel gegen einander geneigt. Auch deutet eine der orthodiagonalen Polkanten von P parallele Streifung von +P oder —P, auch eine der Combinationskante mit ∞P∞ parallele Streifung von OP auf eine vielfache Zusammensetzung mancher Zwillinge. In manchen Krystallen sind zwei Individuen von der Combination (∞P∞). ∞P∞. —P. +P so regelmässig durch Penetration verbunden, dass man den Zwilling mit einer einfachen rhombischen Combination $\infty\bar{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. P verwechseln kann (ähnlich Fig. 2. ohne OP); eine Messung ergiebt, dass der Krystall an dem einen Ende von vier +P, an dem andern von vier —P-Flächen begrenzt ist; schon der Nichtparallelismus der Combinationskanten von P : (∞P∞) : —P weist auf die Zwillingsbildung hin.

Die Flächen spiegeln zwar sehr gut, werden aber an der Luft bald matt, besonders wenn man den Krystall mit dem Finger berührt hat. Die Messungen wurden mit einem kleinen Oertling'schen Reflexionsgoniometer veranstaltet und gaben folgende Data im Mittel aus vielen Beobachtungen, die der Berechnung der Dimensionen zu Grunde gelegt wurden:

P : T oder OP : ∞P∞ = 103° 25′
q : T oder +P : ∞P∞ = 118° 30′
q : q oder +P : +P = 63° 32′

Hieraus ergiebt sich für die Krystallreihe des Salzes C = 76° 35′.

Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale, a : b : c = 1 : 1,034 : 0,494.

Aus diesen Dimensionen berechnet sich der Winkel der klinodiagonalen Polkante von —P = 76° 12′.

II. Ueber neutrales molybdänsaures Natron.

Setzt man zu einer Lösung des krystallisirten molybdänsauren Natrons Aetznatron in Ueberschuss und dampft bis zur Syrupsconsistenz ein, so scheiden sich kleine perlmutterglänzende Blättchen aus; nach und nach gesteht die ganze Lösung zu einem Magma perlmutterglänzender Schüppchen. Diese Masse wurde zwischen Fliesspapier getrocknet; das Salz löst sich ausserordentlich leicht in kaltem Wasser, seine Lösung reagirt alkalisch; beim Erhitzen verliert es ziemlich viel Wasser. Es schmilzt ziemlich schwer nnd erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, trüben, *nicht* krystallinischen Masse, die sich ziemlich leicht in Wasser löst.

0,7655 Grm. des geschmolzenen Salzes gaben 0,539 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,235 Grm. Natron = 30,70 p. C. Das neutrale wasserfreie Natronsalz enthält nach der Berechnung 30,97 p. C. Natron; es scheint dies demnach das neutrale Salz zu sein; den Wassergehalt habe ich noch nicht genau bestimmt. Die Eigenschaften stimmen jedoch nicht vollkommen mit den von Svanberg und Struve für das neutrale Salz angegebenen überein; nach ihnen soll auch das geschmolzene neutrale Salz krystallinisch erstarren.

LXXXVI.

Ueber die Benutzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Entdeckung von Arsenik.

Von

Heinrich Struve.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Das molybdänsaure Ammoniumoxyd wurde im Jahre 1848 von Svanberg und mir als Reagens auf Phosphorsäure vorgeschlagen, wozu es auch jetzt allgemein gebraucht wird. Bald nachher zeigte Heinrich Rose, dass sich die Arseniksäure ähnlich wie die Phosphorsäure zum molybdänsauren Ammoniumoxyd verhalte, ohne aber näher die Umstände zur Anwendung dieses Reagens zu bezeichnen. Dieses veranlasste mich im Anfange vergangenen Jahres hierüber einige Versuche auszuführen, die ich der hiesigen mineralogischen Gesellschaft vorlegte und aus welchen ich folgerte, dass das molybdänsaure Ammoniumoxyd die Gegenwart der Arseniksäure nur bei Anwendung von Salpetersäure, und nicht von Salzsäure anzeige, ohne aber ferner auf die praktische Benutzung dieses Erkennungsmittels einzugehen.

Diesen Gegenstand nahm ich wieder auf, als im Herbst des verflossenen Jahres der Herr Akademiker Fritsche, während seiner Reise ins Ausland, mir die Ausführung der gerichtlich-chemischen Untersuchungen beim Medicinal-Departement anvertraute und übergab. Bei diesen Arbeiten hatte ich oft die Gelegenheit, verschiedene Niederschläge, die dem Departement eingeschickt waren, auf einen Gehalt an Arsenik zu prüfen und fand bei diesen Untersuchungen in dem molybdänsauren Ammoniumoxyd ein höchst empfindliches Reagens, um Spuren von Arsenik in irgend welcher Verbindung zu entdecken.

Hierauf gestützt, schlage ich jetzt das molybdänsaure Ammoniumoxyd als Reagens vor, das bei gerichtlich-chemischen

Untersuchungen oft mit Vortheil benutzt werden kann, theils um Flecke, die mit Hülfe des **Marsh**'schen Apparats erhalten waren, als von Arsenik herstammend zu erkennen, und theils um, wenn in irgend einer Substanz Arsenik vorhanden und nachgewiesen werden soll, dasselbe mit Leichtigkeit als solche Verbindung auszuscheiden, die nachher im **Marsh**'schen Apparate geprüft werden kann.

Die Erscheinungen bei dieser Reaction beruhen auf dem eigenthümlichen Verhalten einer Lösung von Arseniksäure zu einem grossen Ueberschuss einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd in Salpetersäure unter Einwirkung von Wärme. Hierbei scheidet sich eben so wie bei der Phosphorsäure, nur dass bei dieser ein Erwärmen der Lösung nicht erforderlich ist, ein gelber Niederschlag in schön ausgebildeten Dodecaedern, wie man mit Hülfe eines Mikroskopes erkennen kann, aus, der in Säuren und verschiedenen salzhaltigen Lösungen unlöslich ist. Concentrirte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf diese Verbindung, in der Wärme löst sie sich aber vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser nichts niederfällt.

Dieser Niederschlag bildet eine Verbindung von fünffach molybdänsaurem Ammoniumoxyd, in welchem gegen 7 p. C. Arseniksäure vorhanden sind.

Erhitzt man dieses Salz nach dem Trocknen in einer unten zugeschmolzenen dünnen Glasröhre, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak, während arsenige Säure sublimirt und Molybdänoxyd nachbleibt. Hat man die Verbindung vorher mit wenig Kohle gemengt, so sublimirt metallisches Arsenik, wodurch in dieser Substanz mit Leichtigkeit die Gegenwart des Arseniks gezeigt werden kann.

Bringt man das gelbe Salz mit Zink, Schwefelsäure und Wasser in einem Gasentbindungs-Apparate zusammen, so entwickelt sich erst nach längerer Zeit Arsenikwasserstoffgas, indem sich die Verbindung theils durch ihren ganz unlöslichen Zustand in verdünnten Säuren der Einwirkung des Zinks entzieht, theils weil erst die Molybdänsäure zu Oxyd reducirt werden muss.

In einem Versuche, den ich hierüber anstellte, traten Spuren von Arsenikwasserstoffgas erst $^1/_4$ Stunde nach dem Hin-

zufügen der gelben Verbindung auf, bis dahin nur reines Wasserstoffgas.

Damit die Bildung und Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas augenblicklich eintritt, hat man nur nöthig durch irgend ein Mittel die Verbindung des arsen-molybdänsauren Ammoniumoxyds aufzuheben. Dieses geschieht durch irgend ein Alkali, am besten Ammoniak, oder durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Anwendung dieses Erkennungsmittels für Arsenik besteht in Folgendem:

Gesetzt man hätte vermittelst des Marsh'schen Apparates in einer Glasröhre oder auf einer Porzellanplatte die so bekannten Flecke erhalten und solle nun entscheiden, ob sie von Arsenik herstammen oder nicht.

In dieser Absicht löse man den Fleck in der Wärme in einer geringen Quantität concentrirter Salpetersäure auf, gebe die Lösung mit einigen Tropfen Wasser in ein Probirgläschen, setze darauf einen grossen Ueberschuss der Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd in Salpetersäure hinzu und erhitze das Gläschen bis zum Kochen. War nun der Fleck durch Arsenik hervorgebracht, so bildet sich entweder augenblicklich oder wenn der zu prüfende Fleck sehr gering war, nach einiger Zeit der Ruhe ein gelber Niederschlag, der die Gegenwart des Arseniks aufs Unzweideutigste anzeigt. Das Erscheinen der Reaction wird bedeutend beschleunigt, wenn man das Probirgläschen mit dem Inhalte auf der Sandcapelle längere Zeit der Wärme aussetzt, indem hier, durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme, das hervorgebracht wird, was im anderen Falle die Zeit thut. Diese Methode, die Gegenwart des Arseniks nach seiner Oxydation zu Arseniksäure nachzuweisen, ist so empfindlich, dass man in Lösungen, die nicht mehr als $^1/_{30000}$ Arseniksäure enthalten, einen ganz deutlichen Niederschlag nach einiger Zeit der Ruhe erhält. In Lösungen, die $^1/_{60000}$ Arseniksäure enthalten, trat die Reaction nicht mehr ein.

Hat man andere Metalle auf einen Gehalt an Arsenik zu prüfen, bei welchen die Reaction mit dem Löthrohre nicht in Anwendung gebracht werden kann, so lässt sich in solchen Fällen das molybdänsaure Ammoniumoxyd mit Vortheil benutzen. So vorzüglich, wenn es sich darum handelt, Antimon oder Zink zu prüfen auf Verunreinigungen durch Arsenik. Man hat in diesen

Fällen nur nöthig, eine kleine Quantität des zu untersuchenden Metalls mit concentrirter Salpetersäure zu oxydiren, das gebildete Oxyd auf einem Filter zu sammeln und das Filtrat zu prüfen.

Um die Schärfe dieser Proben zu untersuchen, versetzte ich reines Zinn mit $^1/_{10}$ Procent Asenik. Von dieser Legirung behandelte ich zwei Grammen in einer Porzellanschale mit concentrirter Salpetersäure, bis alles Zinn zu Oxyd verwandelt war, und filtrirte die Lösung ab. Von diesem klaren Filtrat setzte ich einen Theil zu einer Lösung vom Molybdänsalz in Salpetersäure und nach dem Erhitzen trat die Reaction ein.

Die Gegenwart anderer Metalle kann diese Reaction nicht hindern, da sie alle mit Salpetersäure lösliche Verbindungen geben.

Auf dieses hier auseinandergesetzte Verhalten der Arseniksäure zum molybdänsauren Ammoniumoxyd stützt sich die Methode, deren Anwendung ich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorschlage, wenn es sich darum handelt, aus irgend welchen Lösungen oder Substanzen das Arsenik in einer solchen Verbindung auszuscheiden, die nachher im Marsh'schen Apparate geprüft werden kann, und wodurch man einer jeden ferneren Prüfung des erhaltenen Metallspiegels überhoben ist.

Der gewöhnliche Gang bei dergleichen Untersuchungen besteht in folgenden Operationen, die ich der Reihe nach in aller Kürze aufzähle. Im Zerstören der organischen Substanz durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, Abdampfen der Lösung, um den grossen Ueberschuss an Säure zu vertreiben, im Filtriren und in Behandlung der Lösung mit schweflicher Säure, um die bei der Oxydation hervorgebrachte Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren, Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas, Sammeln des gebildeten Niederschlages auf einem Filter, Oxydation desselben, Prüfung dieser Lösung im Marsh'schen Apparate und zuletzt noch in der Prüfung des erhaltenen Metallspiegels.

Durch die Anwendung des molybdänsauren Ammoniumoxyds verändert sich der Gang in Folgenden:

Die auf Arsenik zu prüfende Substanz wird in einem Glaskolben mit chlorsaurem Kali und Salzsäure so lange behandelt, bis der grösste Theil der organischen Substanzen zerstört worden ist und die Lösung eine hellbraune Farbe angenommen hat.

Darauf wird der Inhalt des Kolbens in einer Porzellanschale eingedampft, um die überschüssige Säure zu vertreiben, dann in Wasser gelöst und filtrirt. Die klare Lösung dampft man mit allen Wassern auf ein geringeres Volumen ein und setzt nach dem Erkalten eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd in Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, wodurch sich augenblicklich ein gelber Niederschlag ausscheidet. Wird durch einen neuen Zusatz des Fällungsmittels nichts ausgeschieden, so sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Salpetersäure-haltigem Wasser aus und bezeichnet ihn mit dem Buchstaben *A*. Das Filtrat mit den Waschwassern stellt man auf die Sandcapelle, so dass die Lösung bis zum Sieden erhitzt wird und lässt sie darauf einige Zeit in der Wärme stehen. Durch die Einwirkung der Wärme scheidet sich bald von Neuem ein gelber Niederschlag aus, den man nach einiger Zeit, wenn er nicht mehr zuzunehmen scheint, ebenso wie den Niederschlag *A* sammelt und mit *B* bezeichnet.

Der Niederschlag *A*, der bei gewöhnlicher Temperatur sich ausgeschieden hat, besteht aus dem phosphor-molybdänsauren Ammoniumoxyd und enthält, wenn bei dem Zusetzen des Fällungsmittels jede Erwärmung der Lösung vermieden worden war, keine Spur von arsen-molybdänsaurem Ammoniumoxyd. Die zur Hervorbringung dieses Niederschlages erforderliche Phosphorsäure stammte aus der organischen Substanz her, in der der Phosphor theils schon als Phosphorsäure, theils in den phosphorhaltigen Proteinverbindungen vorhanden ist.

Ist man nicht sicher, beim Zusatz des Fällungsmittels eine jede Erwärmung der Flüssigkeit vermieden zu haben, so ist es möglich, dass sich kleine Antheile von Arseniksäure in diesem Niederschlage *A* befinden, und dann ist eine Prüfung dieses Salzes im Marsh'schen Apparate durchaus nöthig.

Der Niederschlag *B*, erzeugt in der Wärme, besteht theils aus kleinen Antheilen von phosphor-molybdänsaurem Ammmoniumoxyd, da sich diese Verbindung vollständig erst nach gelinder Erwärmung der Lösung ausscheidet, zum grössten Theil aber, wenn Arsenik in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war, aus arsen-molybdänsaurem Ammoniumoxyd. Ein Theil dieses Niederschlages wird deswegen, nachdem er in Ammoniak aufgelöst war, im Marsh'schen Apparate geprüft. War die Sub-

stanz durch Arsenik vergiftet, so befindet es sich gewiss in dem Niederschlage *B* und giebt sich durch die Flecke im Marsh'schen Apparat zu erkennen, die dann von nichts anderem herstammen können.

Als Beleg für die Anwendbarkeit gebe ich folgenden Versuch an:

Ein Hühnerei, das 45 Grm. wog, wurde nach dem Zerschlagen und Zerkleinern der äusseren Schale in einem Kolben mit 0,01 Grm. arseniger Säure vergiftet und nach der eben beschriebenen Methode bearbeitet. Im Niederschlage *A* konnte ich keine Spur von Arsenik nachweisen, dagegen aber im Niederschlage *B* mit der grössten Leichtigkeit. Die ganze Arbeit erforderte vom ersten Anfange bis zum Ende nicht mehr als 20 Stunden.

LXXXVII.

Ueber das Chlorid des Arsens.

Von

Dr. ***Penny*** und ***William Wallace.***

(Phil. Mag. IV. Ser. Nov. 1852, 361.)

Die Wichtigkeit dieser Verbindung zur Entdeckung des Arsens bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen, veranlasste die Verfasser, Versuche über ihre Bildung, Flüchtigkeit etc. anzustellen, die sich den Mittheilungen von Dr. Fyfe*) über denselben Gegenstand anschliessen.

Wasserfreies Chlorid stellten die Verf. dar, indem sie gepulvertes metallisches Arsen mit einer grossen Menge concentrirter Salzsäure destillirten. Das Destillat bestand aus wasserfreiem Arsenchlorid und einer Auflösung desselben in Salzsäure; ersteres, eine ölige Flüssigkeit, bildete die untere Schicht desselben, auf der die übrigen Produkte schwammen, es wurde, von diesen mittelst einer Pipette getrennt, sorgfältig rectificirt.

---

*) Dies. Journ. LV, 103.

Bei dieser Darstellung tritt der Uebelstand ein, dass wenn die Salzsäure bis auf einen gewissen Punkt zersetzt ist, das wasserfreie Chlorid aufhört, sich von den übrigen Destillationsprodukten zu scheiden, und man sonach eine geringe Ausbeute erhält, nach den Versuchen der Verfasser noch unter 20 p. C.

Dasselbe Produkt wurde gewonnen, indem man trocknes Chlorwasserstoffgas über gepulverte arsenige Säure leitete. Das Gas wird unmittelbar absorbirt, unter bedeutender Temperaturerhöhung, wobei nur Wasser und Arsenchlorid sich bilden; die arsenige Säure zersetzt sich sehr rasch mit der Salzsäure. Ist die Einwirkung vollständig, so erhält man zwei Flüssigkeiten, eine untere, welche wasserfreies Arsenchlorid, und eine obere, welche eine gesättigte Lösung von Salzsäure in Wasser ist, die etwas Arsenchlorid gelöst enthält. Dass sich hierbei kein wasserhaltiges Arsenchlorid bildet, ist ziemlich merkwürdig, da neben dem Chlorid zugleich Wasser gebildet wird,

$$AsO_3 + 3HCl = AsCl_3 + 3HO.$$

In einem besondern Versuche wurde gefunden, dass 50,9 Grm. arsenige Säure 63,5 Grm. Chlorwasserstoffgas (welches durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet war) absorbirten, was 1 Aeq. wasserfreiem Arsenchlorid + 3 Aeq. mit Salzsäure gesättigten Wassers entspricht. Diese Methode der Darstellung des Arsenchlorids ist daher jedenfalls der ersten vorzuziehen. In beiden Fällen wird das Produkt durch Destillation gereinigt.

Die neue Methode der Verf., zur Analyse der Verbindung gründet sich auf die gegenseitige Einwirkung der Chromsäure und arsenigen Säure in Gegenwart von Salzsäure. Die Reaction lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$3AsCl_3 + 4CrO_3 + 3HO = 3AsO_5 + 2Cr_2Cl_3 + 3HCl.$$

Eine gewogene Menge des Chlorids wurde mit Wasser und kaustischem Kali gemengt, dann überschüssige Salzsäure zugesetzt. Nach gelinder Erwärmung des Gemenges fügte man eine zur Bildung von Arsensäure kaum hinreichende Quantität saures chromsaures Kali hinzu. Eine schwache titrirte Lösung dieses Salzes wurde sodann vorsichtig so lange in die Flüssigkeit gegossen, bis ein herausgenommener Tropfen der letztern mit essigsaurem Bleioxyd eine schwache gelbe Färbung gab. In zwei genauen Versuchen entsprachen 100 Th. Arsenchlorid 54,5 Th. doppeltchromsaures Kali. Aehnliche Versuche wurden mit

reiner arsenigen Säure angestellt, welche ergaben, dass 100 Th. arsenige Säure genau 100 Th. doppelchromsaures Kali erfordern. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Arsenchlorid 41,25 p. C. metallisches Arsen enthält. Das Chlor wurde wie gewöhnlich als Chlorsilber bestimmt.

Das Chlorid besteht also aus:

		Berechn.	Gefunden.
As	75	41,32	41,25
3Cl	106,5	58,68	58,86
		100,00	100,00

Es besitzt ein spec. Gew. von 2,1766, reagirt stark sauer auf Lakmus, ist in Alkohol und Aether vollständig löslich und löst beträchtliche Mengen von arseniger Säure auf.

Besonders merkwürdig ist die Wirkung des Wassers auf das wasserfreie Chlorid. Es wird angegeben, dass bei Zusatz einer gewissen Menge Wasser sich das Hydrat $AsCl_3$, 3HO bildet. Die Versuche der Verfasser, dieses Hydrat zu erhalten, waren erfolglos. Ein bekanntes Gemisch wasserfreien Chlorids wurde mit einer zur Bildung dieses Hydrats hinreichenden Menge Wasser gemengt und die zwei Flüssigkeiten gut durcheinander geschüttelt. Die Mischung erhitzte sich merklich, schied aber das Chlorid grösstentheils wieder aus. Bei Zusatz von mehr Wasser, mit nachfolgender Abkühlung des Gemenges, vermindert sich das Chlorid allmählig und bildete bei ungefähr 18 Aeq. Wasser mit demselben ein gleichmässiges Gemisch von 1,53 spec. Gew. Dasselbe lässt sich ohne sichtliche Veränderung noch mit ziemlich viel Wasser mengen; bei mehr als 36 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. wasserfreies Chlorid erfolgt jedoch Ausscheidung von arseniger Säure. Das spec. Gew. der Verbindung mit 36 Aeq. Wasser war 1,346.

Die interessanten Resultate, welche man bei der Destillation der Flüssigkeiten mit 18 und 36 Aeq. Wasser erhält, sind einer spätern Mittheilung vorbehalten.

Die Temperaturerhöhung beim Mengen des wasserfreien Chlorids mit Wasser ist nicht unbeträchtlich; 117 Grm. mit 18 Aeq. Wasser geschüttelt, erhitzten sich dabei von 15,5° auf 45° C. Nachdem dieses Gemenge abgekühlt war, stieg bei weiterem Zusatz von 18 Aeq. die Temperatur von 15° auf 34,4° C.

Einige Versuche in der Absicht, die nothwendigen Bedingungen zur Bildung und Verflüchtigung des Chlorids aus einer

erwärmten Gemenge von arseniger Säure und Salzsäure festzustellen, führten zu dem Resultate, dass das Arsenchlorid in dem Destillate gefunden werden kann, sobald Salzsäure überdestillirt. Mit concentrirter Salzsäure (von 20 p. C. Salzs.-Gehalt), sammelt sich auf dem Boden der Vorlage wasserfreies Chlorid, abgesondert von den andern Produkten. Mit Säure unter 20 p. C. findet sich das Chlorid im Destillate aufgelöst.

Dass das Chlorid schon mit einer bei 110° C. siedenden Flüssigkeit übergeht, obgleich es erst bei 134,4° C. siedet, erklärt sich daraus, dass es weit unter seinen Siedepunkten sich verflüchtigt.

Als Beweis für die Leichtigkeit, mit welcher sich aus arseniger Säure Chlorid bildet, wenn sie mit Salzsäure erhitzt wird, dienen folgende zwei Versuche.

$^{2}/_{10}$ Grm. arsenige Säure wurde mit 550 Grm. Salzsäure von 1,100 spec. Gew. destillirt. Als $^{1}/_{20}$ der Flüssigkeit destillirt war, gab das Destillat mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen. In einem andern Versuche wurde 1 Grm. AsO_3 mit 550 Grm. derselben Salzsäure behandelt. Ein in den Retortenhals gestellter Kupferstreifen bedeckte sich mit einer Kruste von metallischem Arsen, sobald die Flüssigkeit zu sieden begann. $^{1}/_{10}$ derselben wurde abdestillirt und $^{1}/_{3}$ dieses Destillats mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch Schwefelarsen gebildet wurde. Ein anderer Theil, nach dem Verfahren von Reinsch geprüft, gab entschiedene Reaction auf Arsen. Die Abscheidung von metallischem Arsen in dem Verfahren von Reinsch scheint auf der Bildung von Arsenchlorid zu beruhen, welches in Berührung mit Kupfer zersetzt wird.

Es war interessant zu versuchen, ob in Gegenwart organischer Substanzen ein ähnliches Resultat erhalten würde. $^{1}/_{2}$ Grm. AsO_3 wurde mit 1 Unze Suppe und 1 Unze Salzsäure vermengt destillirt. Sobald dies Gemenge zu sieden begann, reducirte sich auf dem Kupfer im Retortenhalse metallisches Arsen. Ein Theil des überdestillirten Gemenges gab mit Schwefelwasserstoff deutlich die Reaction des Arsens. $^{2}/_{10}$ Grm. AsO_3 mit 1 Unze Suppe und $^{3}/_{4}$ Unze Salzsäure gemengt, wurden destillirt, 3 Drachm. des Destillats gaben nach der Marsh'schen Probe einen glänzenden Flecken von metallischem Arsen. Mit Schwefelwasserstoff bildete sich im Destillate Schwefelarsen. Aehnliche Versuche

mit Rindsleber und gewöhnlicher Fleischbrühe gaben dasselbe Resultat.

Nach diesen Versuchen empfiehlt sich das Arsenchlorid in gerichtlich-medicinischen Untersuchungen zur Abscheidung des Arsens von animalischen und vegetabilischen Substanzen; ferner beweissen sie, dass die Erzeugung desselben bei direkter Einwirkung der Salzsäure viel sicherer ist, als bei der Destillation mit Schwefelsäure und Kochsalz, wie Dr. Fyfe empfiehlt. Das Verfahren scheint besonders geeignet, um eine Flüssigkeit zu gewinnen. die im Marsh'schen Apparate geprüft werden kann. Nothwendig muss man aber möglichst concentrirte Salzsäure und in hinreichender Menge anwenden.

Versuche mit Schwefelarsen zeigten, dass dasselbe mit concentrirter Salzsäure unter Bildung von $AsCl_3$ zersetzt wird; aber das Destillat ist in Folge der secundären Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mit Schwefelarsen verunreinigt. Da aber das gewöhnliche Operment immer arsenige Säure enthält, so ist das Verfahren auch für diese Substanz anwendbar.

LXXXVIII.

Ueber die gegenseitige Vertretung von $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ in Verbindungen von gleicher Form.

Von

R. Hermann.

Einatomige und dreiatomige Basen können mit einer Säure Verbindungen von gleicher Form bilden, oder sich in solchen Verbindungen gegenseitig ersetzen, ohne dass die Form eine Aenderung erleidet.

Dieses Gesetz ist für die Beurtheilung der heteromeren Constitution der Mineralien von der grössten Bedeutung, denn es bringt Licht in die verwickeltsten Verhältnisse. Salzähnliche bindungen, die blos einatomige Basen enthalten, können die-

selbe Form haben, wie Verbindungen, die blos dreiatomige Basen enthalten, wenn nur die Proportion des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säure dieselbe ist.

Eben so kann das Verhältniss von $\dot{R}$: $\overset{\cdots}{\bar{R}}$ in Verbindungen von gleicher Form den grössten Schwankungen unterworfen sein, wenn nur die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \overset{\cdots}{\bar{R}}$ zu den Sauerstoff-Atomen der Säure in bestimmtem Verhältnisse steht.

Dass die Schwankungen der Mischung der Turmaline auf letzterem Satze beruhen, hat bereits Herr Prof. Naumann aus den Rammelsberg'schen Analysen nachgewiesen und sich dadurch ein grosses Verdienst um die Förderung der Heteromerie erworben. Hier sei es mir erlaubt, auch die Berechnungen meiner Turmalin-Analysen nachzutragen und zu beweisen, dass auch die Schwankungen der Mischung der Epidote und der Vesuviane auf dem erwähnten Gesetze beruhen.

I. Turmaline.

$$(a) = (\dot{R}\overset{\cdots}{\bar{R}})_3\overset{\cdots}{Si}_2.$$
$$(\overset{\cdots}{\bar{R}} = \overset{\cdots}{Al}, \overset{\cdots}{\bar{B}})$$

Berechnete Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R} + \overset{\cdots}{\bar{R}}) : \overset{\cdots}{Si} = 1 : 0{,}75$.

	Berechn.		Gefund.		Gefunden.			
	$(\dot{R}+\overset{\cdots}{\bar{R}})$	$\overset{\cdots}{Si}$	$\dot{R}+\overset{\cdots}{\bar{R}}$	$\overset{\cdots}{Si}$	$\dot{R}$	$\overset{\cdots}{\bar{R}}$	$\overset{\cdots}{Si}$	
(a)	1	0,75	1	0,75	1	4,38	4,06	Brauner Turmalin, Mursinsk.
—	—	—	1	0,75	1	4,99	4,52	Grüner do. Pyschminsk.
—	—	—	1	0,74	1	4,42	4,04	Schwrz. do. Gornoschit.
—	—	—	1	0,74	1	5,52	4,87	Rother do. Sarapulsk.
—	—	—	1	0,84(?)	1	10,87	9,99	Weisser do. Elba.

II. Vesuviane.

$$(a) = (\dot{R}\overset{\cdots}{\bar{R}})_2\overset{\cdots}{Si}.$$

Berechnete Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R} + \overset{\cdots}{\bar{R}}) : \overset{\cdots}{Si} = 1 : 1$.

	Berechn.		Gefunden.		Gefunden.			
	$(\dot{R}+\overset{\cdots}{\bar{R}})$	$\overset{\cdots}{Si}$	$(\dot{R}+\overset{\cdots}{\bar{R}})$	$\overset{\cdots}{Si}$	$\dot{R}$	$\overset{\cdots}{\bar{R}}$	$\overset{\cdots}{Si}$	
(a)	1	1	1	0,95	1	0,65	1,57	Vesuvian, Fluss Wilni.
—	—	—	1	0,95	1	0,68	1,60	do. Achmatowsk
—	—	—	1	0,97	1	0,67	1,62	do. Poläkowsk.
—	—	—	1	0,95—1,0	1	1	1	Diverse Vesuviane nach älteren Analysen

III. Epidote.

$$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_2\dddot{Si}.$$

Berechnete Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R}+\dddot{R}) : \dddot{Si} = 1 : 1$.

	Berechn.		Gefunden.		Gefunden.			
	$(\dot{R}+\dddot{R})$	$\dddot{Si}$	$(\dot{R}+\dddot{R})$	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	
(a)	1	1	1	1,03	1	1,06	2,13	Ural-Orthit, Miask.
—	—	—	1	0,93	1	1,63	2,45	Bucklandit, Achmatowsk.
—	—	—	1	0,99	1	1,56	2,55	Pistazit, Achmatowsk.
—	—	—	1	1,02	1	1,53	2,58	do. do.
—	—	—	1	0,98	1	1,62	2,59	do. Bourg d'Oisans.
—	—	—	1	0,98	1	1,74	2,69	do. Werchneiwinsk.
—	—	—	1	0,98	1	1,74	2,70	do. Burnowa.
—	—	—	1	0,98	1	1,91	2,87	do. Arendal.
—	—	—	1	0,96	1	2,03	2,93	Grüner Zoisit, Achmatowsk.
—	—	—	1	0,97	1	2,07	2,98	do. Schumnaja.
—	—	—	1	1,03	1	1,94	3,03	Grauer Zoisit, Falltiegel.
—	—	—	1	1,01	1	2,01	3,04	Grüner do. Arendal.

Sehr verwickelt werden die Verhältnisse der Bestandtheile der Mineral-Gruppe, wenn sich zu der Vertretung von $\dot{R}$ durch $\dddot{R}$ auch noch Molecülar-Heteromerie gesellt. Die allgemeine Formel solcher Mineral-Gruppen aus der Classe der Silicate wird dann:

$$(\dot{R}\dddot{R})\dddot{Si}_m + x(\dot{R}\dddot{R})\dddot{Si}_n\ .$$

Man sieht aus dieser Formel, dass nicht allein die Proportion der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} : \dddot{R}$, sondern auch die Proportion der Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \dddot{R}$ zu den Sauerstoff-Atomen der Säure in gewissen Gränzen schwanken könne.

Solche Doppel-Heteromerie findet sich sehr ausgebildet in der Familie der Skapolithe, die aus den primitiven heteromeren Molecülen:

$$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_3\dddot{Si}$$
$$(a) = (\dot{R}\dddot{R})\ \dddot{Si}$$

bestehen, und in selteneren Fällen auch bei den Feldspathen, denn die Abweichung der Mischung des Hyposklerits von Arendal von den gewöhnlichen Feldspath-Proportionen gehört hierher.

LXXXIX.

Notizen.

1) *Ueber die Lösung der Harnsteine in verdünnten Salzlösungen bei der Temperatur des Körpers mit Hülfe der Elektricität*

hat Ben Jones (Chem. Gaz. 1853, p. 99 No. 249) eine Reihe Versuche gemacht.

Er versuchte zuerst Harnsteine in Salpeterlösung zu lösen, indem er sie zwischen die Elektroden brachte. Er zeigte sich am negativen Pole eine Einwirkung auf die Harnsäure, aber keine entscheidenden Resultate konnten erhalten werden.

Spätere Versuche ergaben Folgendes an Steinen aus Harnsäure und oxalsaurem Kalk und zwar hauptsächlich an der negativen Elektrode:

No.	Dauer d. Versuchs. St.	Min.	Stärke und Temperatur der Lösung		Stärke d. Batterie. Paar.	Es wurde gelöst in Grains.
1.	4	—	Gesättigte Salpeterlös. von	100° C.	10	0,5
2.	6	5	1/4 Salpeter 3/4 Wasser „	42°,78	5	11
3.	6	10	„ „ „	38°,33	10	14
4.	6	20	„ „ „	37°,78	10	16
5.	6	45	„ „ „	41°,11	10	12
6.	3	17	„ „ „	36°,67	20	27,5
			Steine aus oxalsaurem Kalk, gepulvert.			
1.	7	—	1/4 Salpeter 3/4 Wasser von	32°,22	5	0,5
2.	7	—	„ „ „	40°,0	10	2
3	6	15	Schwefels. Natronlös. „	38°,33	10	2
4.	5	45	Kochsalzlösung „	38°,89	10	1
5.	6	10	1/4 Salpeter 3/4 Wasser „	42°,22	20	6
6.	3	19	1/4 Salpeter mit phosphorsaurem Natron	43°,33	20	1
7.	3	15	1/4 Salpeter mit 2fach chroms. Kali	43°,89	20	2
8.	3	17	1/2 Salpeter	43°,33	20	2,5
9.	2	50	1/4 „	33°,33	20	2,5
10.	3	—	„ „	37°,78	40	5

Demnach löste sich oxalsaurer Kalk viel schwerer als Harnsäure, aber oxalsaure und harnsaure und oxalsaure und phosphorsaure Steine im Gemisch werden leichter angegriffen.

Ein Stück von hartem phosphorsauren Kalk gab folgendes Resultat:

No.	Dauer d. Versuchs. St. Min.	Stärke und Temperatur der Lösung.		Stärke d. Batterie. Paar.	Es wurde gelöst in Grains.
1.	7 15	1/4 Salpeter 3/4 Wasser bei	38°,89	10	15
2.	1 13	„ „ „	35°,55	20	31

Die Wirkung fand hauptsächlich an der positiven Elektrode statt. —

Versuche mit Marmor ergaben:

1.	5 30	1/4 Salpeter „	40°	10	27,5
2.	6 30	In schwefels. Natronlös. „	38°,33	10	4,5

Diese Resultate erhielt man mit Steinen, die längst aus der Blase entfernt und bei 100° C. getrocknet waren.

Schon 1823 schlugen Prevost und Dumas die Behandlung der Steine durch den galvanischen Strom vor, weil sie fanden, dass durch den mechanischen Effect der aus dem zersetzten Wasser entwickelten Gase die aus Phosphaten bestehenden Steine zerbröckelten; über die chemische Einwirkung auf die Oberfläche der Steine ermittelten sie aber nichts.

---

2) *Ueber die allotropische Modification des Kobaltoxyduls.*

Von J. A. Genth.

Die der allotropischen Modification des Nickeloxyduls (vergl. dies. Journ. XXXIV, 510) entsprechende Modification des Kobaltoxyduls hat ein Schüler von Genth, Herr Reakirt entdeckt. Er erhielt sie zufällig bei Zersetzung des carminfarbigen Chlorids der Kobaltbase (Frémy's Roseokobaltiakchlorid) durch Hitze. Es bildet dann das Kobaltoxydul eisenschwarze sehr glänzende Octaëder mit halbmetallischem Glanz, welche unmagnetisch, unlöslich in Salz- und Salpetersäure, aber leicht löslich in schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali sind. Bei der Zersetzung des oben erwähnten Salzes erhält man oft metallisches Kobalt, aber selten das Oxydul. Die allotropische Modification des

Nickeloxyduls fand Genth auch in geringen Mengen (bis zu 0,5 — 1 Grm.) in dem Nickel, welches aus den Fabriken Hessen-Cassels in den Handel kommt.

(Sillim. Journ. Januar 1853.)

---

3) *Chiviatit, ein neues Mineral aus Peru.*

Durch Brooke erhielt Rammelsberg (Pogg. Annalen LXXXVIII, 320) ein Mineral, welches bei Chiviato in Peru gefunden sein soll. Es ähnelt dem Wismuthglanz, hat bleigraue Farbe und starken Metallglanz, ist blättrig-krystallinisch, nach drei in einer Zone liegenden Richtungen spaltbar, hat spec. Gew. = 6,920, verhält sich vor dem Löthrohr und auf nassem Wege wie Nadelerz. Das mitgetheilte Exemplar war mit Schwefelkies und Schwerspath verwachsen. Die Analyse mittelst Chlor ergab für 100 Theile die Zusammensetzung:

Schwefel	18,00
Wismuth	60,95
Blei	16,73
Kupfer	2,42
Eisen	1,02
Silber	Spur
Unlösliches	0,59
	99,71

Nach Abzug des Schwefeleisens findet man zwischen der Menge des $\acute{Pb}(\acute{Cu})$ und $\overset{'''}{Bi}$ das Verhältniss 1 : 4½ und es würde dem Mineral die Formel:

$$2\left.\begin{matrix}\acute{Pb}\\ \acute{Cu}\end{matrix}\right\}\overset{'''}{Bi}_2$$

zukommen.

---

4) *Selenquecksilber vom Harz.*

Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXXVIII, 319) erhielt von Herrn Bergamtsassessor Römer in Klausthal ein Erz von der Grube Charlotte bei Klausthal, welches derb, feinkörnig, schwärzlich-grau, mit Quarz gemengt, hie und da mit Rotheisenstein

verwachsen war. Es verbreitete beim Erhitzen in einer offenen Röhre starken Schwefelgeruch und verflüchtigte sich bis auf einen Quarzrückstand, während ein braunrothes und weisses Sublimat und metallisches Quecksilber in der Röhre sich ansetzten. Es löst sich nur in Königswasser, die Lösung enthält dann keine Schwefelsäure, wenn reine Substanz angewendet ist.

Die Analyse, welche mittelst Chlor angestellt wurde, ergab in 100 Theilen:

31,8 Quarz,
2,5 Eisenoxyd,
65,7 Selenquecksilber,

und das Selenquecksilber enthielt in 100 Theilen:

25,5 Selen,
47,5 Quecksilber.

Die Formel HgSe verlangt 28,38 Selen und 71,62 Quecksilber. Es nähert sich also die obige Zusammensetzung mehr der Formel Hg_6Se_5.

Druckfehler.

Bd. 56, No. 9, S. 58 lies Zeile 9 anstatt 70,03 = 110,03.
„ „ „ „ „ „ „ „ 11 „ 56,96 = 16,96.

In der Abhandlung von Dr. J. Roth, Bd. LVIII, Heft 2, sind folgende Schreib- und Druckfehler zu verbessern:

S. 82, Z. 8 v. u. ist Kohlensäure in Analyse 4. 47,61 statt 45,61 zu lesen.
„ „ „ 3 v u. in Analyse 4. lies 20,20 Magnesia statt 22,20.
„ 83 „ 6 v. u. Der Sauerstoff der $\ddot{C}$: dem der $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$.
„ 85 „ 1 v. u. lies 113 p. C. $\dot{M}g\ddot{C}$ statt 11,3 $\dot{M}g\ddot{C}$.
„ 86 „ 1 v. o. 100 Th. enthielten u. s. w. gehört auf S. 85 unter 5,1. Dazu ist noch einzuschalten: Auf 100 $\dot{C}a\ddot{C}$ sind hier 134 $\dot{M}g\ddot{C}$ vorhanden, also mehr als einem Atom zu einem entspricht.











